FM 7201

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXXI

9
ВЫПУСК

СЕНТЯБРЬ
1957

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*Редакционная коллегия:*

В. Я. АНОСОВ, К. В. АСТАХОВ, А. И. БРОДСКИЙ, Г. К. БОРЕСКОВ, Я. И. ГЕРАСИМОВ, С. В. ГОРБАЧЕВ, Г. С. ЖДАНОВ, Л. А. НИКОЛАЕВ, Н. Н. СЕМЕНОВ, А. Н. ТЕРЕНИН, А. Н. ФРУМКИН, К. В. ЧМУТОВ

*Главный редактор* Я. И. ГЕРАСИМОВ

*Заместители главного редактора* С. В. ГОРБАЧЕВ, К. В. ЧМУТОВ
*Отв. секретарь* Л. А. НИКОЛАЕВ

---

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

# СТРОЕНИЕ И ЭЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

*Г. М. Бартенев*

На совещании [1], отметившем актуальность проблемы строения силикатных стекол, выявилось отсутствие единства взглядов на строение стекла. Больше того, выдвинута новая точка зрения, рассматривающая стекло как полимер.

Прежде чем перейти к обсуждению проблемы, рассмотрим кратко различные взгляды на строение стекла.

По Тамману [2] стекло — переохлажденная жидкость, находящаяся в твердом агрегатном состоянии. Это подтверждается тем, что 1) кривые рассеяния рентгеновских лучей стеклами и жидкостями сходны; 2) жидкость вблизи температуры кристаллизации, а тем более ниже нее, в переохлажденном состоянии, по ряду свойств и строению ближе к твердому, чем к газообразному состоянию.

В настоящее время стекло не рассматривается просто как переохлажденная отвердевшая жидкость или расплав.

При изменении внешних параметров (температуры, давления и т. д.) в жидкостях или расплавах протекают процессы, непрерывно и постепенно изменяющие их структуру, причем скорость этих процессов зависит от внешних параметров и состава стекла.

В зависимости от конкретного взгляда на эти процессы выдвинуты различные гипотезы строения стекла: а) кристаллитная,— согласно которой в процессе охлаждения образуются кристаллиты, составляющие основную массу стекла; б) ближнего порядка,— представляющая, что в процессе охлаждения изменяется равновесная структура, характеризуемая при низких температурах более плотной и упорядоченной упаковкой частиц; в) агрегативная, согласно которой в процессе охлаждения протекают обратимые реакции структурирования, приводящие к изменению химической структуры, т. е. образованию молекулярных комплексов-агрегатов.

Предложены другие гипотезы, рассматривающие строение стекла без учета изменения структуры расплава в процессе охлаждения, исходя из чисто структурно-химических соображений. Из них а) сеточная по Захариазену [3]; цепочечная, слоистая и пространственная по В. В. Тарасову [4, 5] и Стевелсу [6]; б) ионно-координационная по А. А. Аппену [7].

Кристаллитная теория, предложенная акад. А. А. Лебедевым [8—10], рассматривает стекло как скопление микрокристаллических образований — кристаллитов, обладающих более или менее выраженными чертами соответствующей кристаллической решетки и границами раздела, в отличие от областей ближнего порядка, не имеющих границ раздела. Эта теория является в сущности предельным случаем теории ближнего порядка с учетом сложности химического состава силикатных стекол.

Согласно теории ближнего порядка П. П. Кобеко и др. [1, 11, 12], стекло рассматривается как отвердевшая переохлажденная жидкость со структурой, фиксированной при температуре стеклования. Поэтому, в отличие от жидкостей, стекла, как и кристаллы, имеют фиксированную структуру, причем структура стекла при всех температурах и давлениях примерно та же, что и структура жидкости, находящейся при температуре стеклования.

Структурно-химические гипотезы [3—7] базируются на конкретно рассмотрении химического состава силикатных стекол, многокомпонент ность которых приводит к образованию многих типов молекулярных свя зей различной природы и силы и к микрогетерогенности*.

По современным представлениям атомы кремния в силикатных обра зованиях не соединяются друг с другом, а их связь осуществляется чере кислород. Между кремнием и кислородом преимущественно возникаю прочные, химические (гомеополярные) связи. Эти прочные связи образую кремнекислородный каркас, который по Захариазену представляет собо неупорядоченную сетку в результате соединения кремнекислородных тетра эдров через их вершины. Ионы кислорода, не вошедшие в сетку, и ион металлов связываются между собой и кремнекислородным каркасом элект ростатическими (ионными) связями.

Таким образом в силикатных стеклах наряду с прочными гомеопо лярными имеются менее прочные гетерополярные связи в тем большем ко личестве, чем больше в сетке атомов кислорода по отношению к атома кремния. По мере увеличения этого соотношения можно получить прост ранственную, слоистую и цепочечную структуру [4—6].

Гипотезы кристаллитного строения и неупорядоченной сетки в насто ящее время подвергаются критике, поскольку они выражают крайни точки зрения на строение стекла.

Н. В. Соломиным [13] давно была отмечена возможность образова ния цепочек из кремнекислородных тетраэдров, соединенных ребрам и гранями, что, однако, не было проверено экспериментом.

В. В. Тарасов [4, 5] впервые, на основе исследования низкотемператур ной теплоемкости, показал, что основной молекулярной единицей в неко торых стеклообразователях и в силикатных стеклах являются кремне кислородные цепочки, соединенные в пространственную сетку. Наличи цепочек по В. В. Тарасову приводит к особого рода дальнему порядку заключающемуся в периодически правильном повторении химически структурных групп («химический» дальний порядок). С этой точки зрени силикатные стекла — разветвленные полимеры.

К выводу о том, что силикатное стекло представляет собой полимер пришел также Стевелс [6], изучая электрические свойства стекол. Цепо чечное строение стекла подтверждается и нашими исследованиями проч ности стеклянных волокон [14].

В отличие от структурно-химических гипотез, не учитывающих воз можных процессов структурирования в расплавах силикатных стекол агрегативные теории строения стекла, развиваемые О. К. Ботвинкиным [15], Е. Бергером [16] и др., отражают эту сторону образования структур стекла, не рассматривая, однако, конкретного механизма.

Возможно, что под агрегатами следует понимать кремнекислородны цепочки, а под агрегированием—процесс обратимого структурирования** В связи с этим агрегативные теории следует называть теориями струк турирования, что лучше отражает их сущность.

Известно, что переход вещества в твердое агрегатное состояние може происходить тремя основными путями: кристаллизацией, стеклованием и структурированием***.

Легко кристаллизуются низкомолекулярные и некоторые высокомо лекулярные вещества (с регулярным строением). Легко стеклуются аморф

---

* Под микрогетерогенностью понимается наличие в силикатных стеклах микро областей, отличающихся по химическому составу и структуре, с линейными размерами сравнимыми с молекулярными.

** Согласно агрегативной теории при затвердевании фиксируется химическа структура расплава.

*** А также путем одновременно идущих процессов кристаллизации и структури рования, в результате чего в коллоидных системах по П. А. Ребиндеру [17] образуютс конденсационно-кристаллизационные структуры.

ные вещества, являющиеся в основном высокомолекулярными соединениями.

Как известно, кристаллизация имеет место при условиях, вызывающих перемену знака разности свободных энергий жидкости и кристалла. Причиной стеклования является потеря кинетическими единицами жидкости подвижности с изменением внешних параметров, например с понижением температуры или с повышением давления*.

Легко структурируются коллоидные растворы. Основные причины их структурирования рассмотрены акад. П. А. Ребиндером [17, 18].

Перевести систему в твердое состояние можно не только изменением внешних параметров, но и изменением концентрации дисперсной фазы в коллоидных растворах [17]. Характерным примером является образование хрупкого твердого тела — гидрогеля кремневой кислоты — путем развития жесткого кремнекислородного каркаса, пронизывающего весь объем среды. Другим примером является образование эбонита при поперечном сшивании цепей каучука.

Таким образом твердое агрегатное состояние может быть реализовано в виде кристалла, стекла или геля.

Процессы структурирования в силикатных расплавах являются, по-видимому, не главными, а сопутствующими стеклованию. Конкретные химические и физико-химические процессы структурирования в настоящее время не ясны, хотя наличие таких процессов в силикатных расплавах весьма вероятно.

Отсюда следует, что агрегативные теории выражают крайнюю точку зрения на процесс образования стекла, предполагая, что переход в твердое агрегатное состояние происходит только путем структурирования.

Характерной чертой современных взглядов на строение силикатных стекол является то, что различные представления о их строении отражают какую-либо одну сторону этого сложного вопроса.

Исходя из опытных фактов, полученных как прямыми структурными методами (диффракционные методы), так и путем изучения различных физических свойств, связанных со структурой, можно сформулировать следующие положения: 1) стекла представляют собой одно из состояний аморфных веществ** — переохлажденную и отвердевшую жидкость со структурой***, фиксированной при стекловании; 2) многокомпонентность силикатных стекол приводит к наличию связей различного типа, главными из которых являются кремнекислородные и ионные связи различной ионности и интенсивности, к микрогетерогенности и, вероятно, к процессам структурирования в расплавах, за счет чего в целом и образуется весьма сложная структура.

В частности, микрогетерогенность существенно усложняет структуру стекла.

Основной причиной микрогетерогенности, помимо неполного растворения компонентов в расплаве, является образование жидких эвтектик. Согласно нашим представлениям [19] в жидких эвтектиках полного смешения компонентов не происходит, в результате чего образуются микрообласти с разной концентрацией. Эти представления согласуются

* Подвижность частиц падает при уменьшении температуры за счет уменьшения кинетической энергии, при увеличении давления за счет возрастания межмолекулярного взаимодействия, а также за счет изменения в обоих случаях структуры в сторону более плотной упаковки частиц.

** Под аморфными понимаются вещества, склонные к переохлаждению и образованию стекол вследствие особенностей молекулярного строения. Аморфные вещества, если не рассматривать процессов кристаллизации, могут находиться в трех состояниях: двух жидких — стабильном и метастабильном и в одном термодинамически неравновесном твердом состоянии — стеклообразном. Таким образом стекло есть одно из состояний аморфного вещества.

*** «Структура жидкости» здесь понимается в более широком смысле — не только ближний порядок в расположении частиц, но и «химический» дальний порядок и степень микрорасслоения жидких эвтектик силикатных расплавов.

с рентгенографическими исследованиями В. И. Данилова, показавшими, что в жидких бинарных сплавах эвтектического типа существуют области с думя типами упаковки, близкими к расположению атомов компонентов в твердом состоянии.

Степень микрогетерогенности зависит, таким образом, от степени микрорасслоения в жидких эвтектиках силикатных стекол, а также от тепловой истории стекла.

В различных стеклах микрогетерогенность выражена по-разному. В отдельных случаях она столь сильно выражена, что стекла ведут себя подобно двух- и многофазным системам (например, некоторые боросиликатные стекла), о чем свидетельствуют опыты акад. И. В. Гребенщикова и его сотрудников [20] с выщелачиванием и получением микропористых стекол, а также явление опалесценции.

Вопрос о цепном строении силикатных стекол является дискуссионным, но в последнее время появляется все большее число фактов, подтверждающих эту гипотезу. Кроме указанных фактов [4—6, 14] имеются и другие.

В. В. Тарасовым показано [21], что слоистая модель строения стеклообразного $B_2O_3$ Захариазена противоречит простым геометрическим соображениям о плотной упаковке атомов в этом стеклообразователе. Вместо слоистой структуры, автор предлагает модель цепной структуры борного ангидрида, что согласуется с данными по низкотемпературной теплоемкости. Цепной структурой по В. В. Тарасову обладают и другие стеклообразователи, например $P_2O_5$, $V_2O_5$, $Nb_2O_5$. В связи с этим им высказана идея о том, что стекла как органического, так и неорганического происхождения имеют цепное строение. Иначе говоря, все аморфные вещества характеризуются цепным строением.

Зависимость прочности стеклянных волокон от степени вытягивания, а не от их диаметра [14], а также потеря упрочнения и уменьшение длины стеклянных волокон при термической обработке подтверждают гипотезу о цепном стрении. Высокая прочность стеклянных волокон, вероятнее всего, объясняется эффектом упрочнения в результате ориентации цепей вдоль оси волокна при вытягивании стекломассы, аналогично тому, что наблюдается при вытяжке полимеров.

В последнее время Э. К. Келлер и Е. И. Козловская [22] обнаружили выше температуры стеклования у силикатных систем эластические свойства.

Диффракционные методы, однако, не обнаруживают цепного строения силикатных стекол *, что в литературе служит одним из основных мотивов отрицания этой гипотезы. Объясняется это тем, что диффракционные методы не могут обнаружить «химический» дальний порядок ввиду изогнутости цепей и неупорядоченности в расположении сегментов. Они обнаруживают лишь дальний геометрический порядок, какой, например, имеет место в кристаллах, а для аморфных веществ дают картину расположения атомов только в ближнем порядке, поскольку дальний геометрический порядок отсутствует.

Применение этих методов [1] позволило установить: 1) отсутствие геометрического дальнего порядка и сходство в рентгенограммах стекол и жидкостей; 2) величину областей ближнего порядка в стеклах, линейные размеры которых по Порай-Кошицу составляют примерно 1—2 десятка ангстрем; 3) размеры микропор в боросиликатных стеклах, подвергнутых выщелачиванию, и наличие микрогетерогенности в ряде стекол.

Характерно, что цепное строение полимеров наиболее убедительно подтверждается не диффракционными методами, а механическими (высокая эластичность, резкое упрочение при переходе в ориентированное состояние и др.) и термодинамическими (свойства растворов).

---

* За исключением некоторых работ [23, 24], указывающих на цепное строение в стеклянных волокнах.

На рис. 1 приведены данные А. С. Еремеевой и автора, свидетельствующие о проявлении у силикатных стекол выше температуры стеклования пластических свойств.

Кривые на рис. 1 выражают зависимость угла кручения круглого стержня от температуры в процессе нагревания с постоянной скоростью при заданном моменте кручения*.

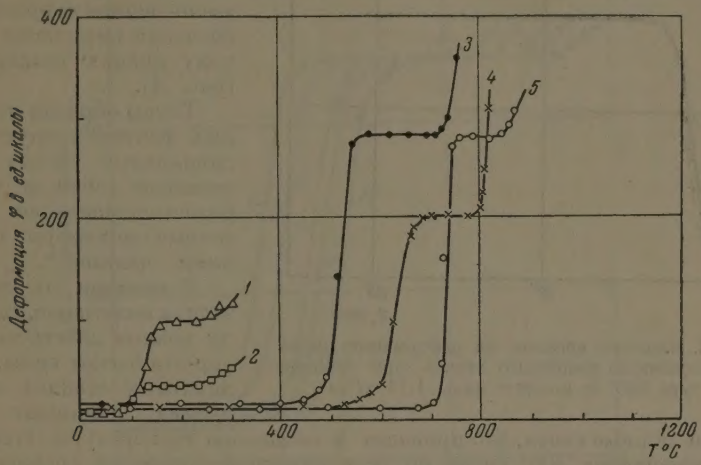



Рис. 1. Угол кручения стержня при постоянном моменте сил в зависимости от температуры при нагревании 5 *град/мин*: *1* — плексиглас; *2* — эбонит; *3* — свинцовое; *4* — щелочное, *5* —малощелочное стекло. Приложенный момент силы: *1,2*—0,08 *кГсм*; *3,4,5*—0,80 *кГсм*. Диаметр стержней 8 *мм*

Метод кручения применялся П. П. Кобеко с сотр. [25] для исследования механических свойств органических аморфных веществ. Недавно этот метод был применен Э. К. Келлер и Е. И. Козловской [26] для изучения механических свойств силикатных материалов при высоких температурах. Более точная методика, которая будет описана в другом месте, позволила в Институте стекла получить точные количественные закономерности механических свойств промышленных силикатных стекол в интервале аномалии, некоторые из которых приведены на рис. 1—4.

Для сравнения на рис. 1 приведены полученные нами на той же установке кривые для плексигласа и эбонита, свидетельствующие, по-видимому, о более глубокой аналогии в строении органических и неорганических стекол, чем это предполагалось до сих пор.

Наличие площадок на кривых связано, по-видимому, с существованием у силикатных стекол эластической области в широких температурных пределах. Первый подъем кривой, как и в органических полимерах [27, 28], соответствует температуре стеклования $T_g$, а второй (на площадке) — температуре текучести $T_f$. Модуль сдвига в стеклообразном состоянии равен 1600—2000 *кг/мм*², а в эластическом он примерно в 15—20 раз меньше.

Предварительные опыты показали, что эластические свойства силикатных стекол более четко обнаруживаются при малых нагрузках; при больших нагрузках, по-видимому, происходит разрушение сеточной структуры, что аналогично механическому поведению фенольно-формальдегидных смол [29], по ряду свойств стоящих к силикатным стеклам ближе, чем к каучукоподобным материалам.

Эластичность силикатных стекол обнаруживается не только сходством температурных кривых деформации стекол и полимеров. Выше $T_g$ от-

* Подобные кривые получаются и при других видах деформаций. Нами получены аналогичные кривые и для изгибных деформаций.

четливо наблюдается равновесная деформация (рис. 2) и механическая обратимость после разгрузки. Эластическая деформация образца при охлаждении «замораживается» и снимается после разгрузки и нагрева (рис. 3). Кривые, кроме того, с уменьшением скорости нагревания смещаются в сторону низких температур* (рис. 4).

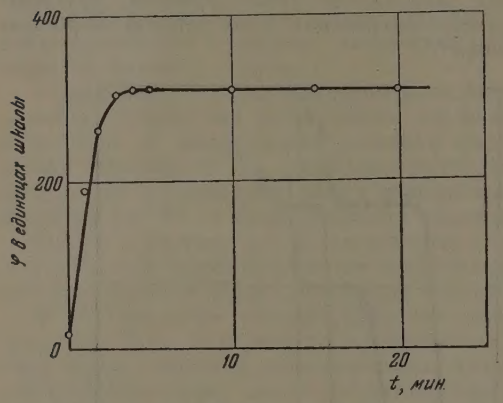



Рис. 2. Влияние времени на деформацию кручения стержня из щелочного стекла при температуре 633° и моменте силы 1,14 *кГсм*

Таким образом из опытных фактов следует, что силикатные стекла представляют собой не только разветвленные, но и сеточные полимеры с гибкими цепями**.

В отличие от органических полимеров, где между цепями действуют ван-дер-ваальсовы силы, в силикатных стеклах между цепями действуют более прочные ионные связи, что приводит к смещению температуры стеклования примерно на 500° вверх по температурной шкале по сравнению с органическими полимерами.

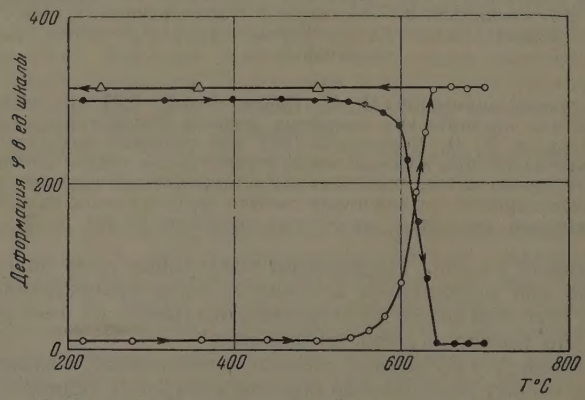



Рис. 3. Влияние температуры на деформацию кручения щелочного стекла: ○ — кривая нагрева образца под нагрузкой; △ — кривая охлаждения образца под нагрузкой от 700° до 20° С; ● — кривая повторного нагрева разгруженного образца

Температурой стеклования силикатных стекол можно управлять введением в состав стекла того или иного количества окислов металлов,

* В наших опытах, при нагревании образца в статически напряженном состоянии, температура стеклования определяется механическим методом. В этом методе температура механического стеклования близка к температуре структурного стеклования [30] и, как последняя, зависит от скорости нагревания. Это объясняется тем, что при нагревании эластическая деформация начинает развиваться одновременно с изменением структуры.

** Не следует из-за сходства в терминологии отождествлять строение сеточных полимеров с сеточной гипотезой строения стекла Захариазена, так как согласно последней основным элементом структуры является не цепь, а ячейка.

алогично тому, как это достигается в органических полимерах введе-
ем пластификаторов.

В силикатных стеклах роль своеобразного пластификатора играют
ны-модификаторы, заполняющие пустоты сетки и межмолекулярные

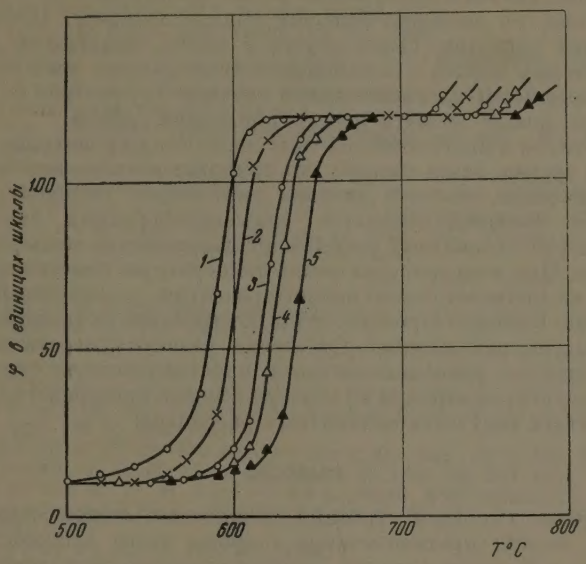



Рис. 4. Деформационные кривые щелочного стекла при различных скоростях нагревания: *1* — 0,4; *2* — 1,1; *3* — 3,1; *4* — 8,2; *5* — 13.1 град/мин.

промежутки между цепями. Хорошо известно, что с увеличением содержа-
ния окислов щелочных металлов температура стеклования снижается,
что видно, например, из данных, приведенных на рис. 5 для двухкомпонентного стекла [31]*. Наиболее резкое снижение температуры стеклования происходит, по-видимому, при малых количествах $Na_2O$, так как температура стеклования чистого кварцевого стекла превышает 1000°С.

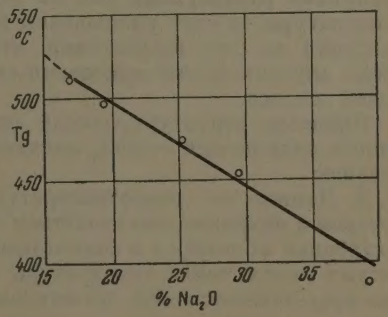



Рис. 5. Влияние содержания окиси натрия на температуру стеклования двухкомпонентных щелочносиликатных стекол

Характер процессов структурирования, имеющих место в силикатных расплавах выше температуры стеклования, можно понять, исходя из молекулярной динамической модели строения этих систем.

В структурно-химических гипотезах подразумевается, что химическая структура сохраняется и в расплаве вплоть до самых высоких температур. Это противоречит агрегативным теориям и динамической модели строения силикатных расплавов, суть которой заключается в следующем.

* Температура стеклования $T_g$ определена здесь как температура, при которой вязкость равна $10^{13}$ пуаз.

Дальний химический, как и ближний геометрический, порядок изменяется с повышением температуры расплава. Это объясняется тем, что при высоких температурах, вследствие объемного расширения и тепловых флуктуаций, возможны разрывы короткодействующих гомеополярных и гетерополярных связей и образование новых ионных связей, более слабых, чем химические, но имеющих больший радиус действия. Процесс имеет статистический характер: связи рвутся и вновь образуются, но среднее число химических связей с повышением температуры уменьшается.

Этот процесс перехода с изменением внешних параметров от одних связей к другим можно назвать перегруппировкой связей.

Таким образом в многокомпонентных жидкостях происходит перегруппировка как частиц, так и связей, что приводит к изменению как в ближнем геометрическом, так и в дальнем химическом порядках.

Вследствие большой прочности кремнекислородных связей, химическая структура силикатных расплавов с повышением температуры изменяется слабо. При температурах выше температуры кристаллизации этот процесс еще не достигает своего полного развития, и силикатные расплавы сохраняют еще сложное строение. Этим объясняется их склонность к переохлаждению, так как наличие достаточно развитых агрегатов (цепочек) затрудняет процесс упаковки частиц в кристаллическую решетку. При высоких температурах цепочки не образуют единой пространственной сетки, что обеспечивает текучесть силикатных расплавов.

## ВЫВОДЫ

1. Различные гипотезы строения силикатных стекол отражают разнообразные, иногда противоречивые стороны этого сложного вопроса: упорядочение в ближнем порядке, микрорасслоение, приводящее к микрогетерогенности, структурирование и химический дальний порядок в структуре стекла. Ввиду сложности и разнообразия составов стекол указанные особенности строения в различных стеклах проявляются в той или иной степени.

2. Основной причиной стеклования является потеря кинетическими единицами (молекулами или их частями) подвижности: при уменьшении температуры за счет уменьшения кинетической энергии, при увеличении давления за счет возрастания межмолекулярного взаимодействия и в обоих случаях за счет изменения структуры в сторону более плотной упаковки частиц.

Процессы структурирования (агрегирования), имеющие место в расплавах силикатных стекол, являются процессами сопутствующими стеклованию.

3. Данные по низкотемпературной теплоемкости, диэлектрическим потерям и механическим свойствам приводят к выводу о глубокой аналогии в строении полимеров и силикатных стекол. Эластические свойства силикатных стекол выше температуры стеклования показывают, что последние представляют собой разветвленные сеточные полимеры с гибкими цепями.

Московский педагогический институт им. Потемкина.
Всесоюзный институт стекла
Москва

Поступила
10.XII.1956

## ЛИТЕРАТУРА

1. Строение стекла, Изд-во АН СССР, 1955.
2. Г. Тамман, Стеклообразное состояние, ОНТИ, 1935.
3. W. A. Zachariasen, Journ. Amer. Chem. Soc., 54, 3841, 1932.
4. В. В. Тарасов и Я. С. Савицкая, ДАН, 88, 1019, 1953.
5. В. В. Тарасов, Стекло и керамика, № 2, 1954.
6. J. M. Stevels, Verres et refractaires, 7, 91, 1953; Glass Ind., 35, 657, 1954.

А. А. Аппен, Стекло и керамика, № 3, 1954.
А. А. Лебедев, Труды Гос. опт. ин-т, 3, вып. 24, 1924.
А. И. Стожаров, Труды Гос. опт. ин-т, 4, вып. 39, 1928.
К. С. Евстропьев, Стекло и керамика, № 5, 1954.
П. П. Кобеко. Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952; Аморфное состояние, ГТТИ, 1933.
И. И. Шишкин, Журн техн. физики, 25,188, 1955.
Н. В. Соломин, Журн. физ. химии, 14, 235, 1940.
Г. М. Бартенев и А. Н. Бокуненко, Журн. физ. химии, 29, 58, 1955; Журн. техн. физики, 26, 2508, 1956.
Э. К. Ботвинкин, Физическая химия силикатов, Промстройиздат, 1955; Введение в физическую химию силикатов, Госхимиздат, 1939.
Е. Бергер, Строение стекла, Сборник статей под ред. М. А. Безбородова, Госхимиздат, 1933.
П. А. Ребиндер, Вест. АН СССР, № 2, 8, 1955; Discuss. Farad. Soc., № 18, 157, 1954; Сборник, посвященный П.П. Лазареву, Изд-во АН СССР, 1956, стр. 113.
Н. В. Михайлов и П. А. Ребиндер, Коллоидн. журн., 17, 107, 1955.
Г. М. Бартенев, Журн. техн. физики, 17, 1325, 1947; Ученые зап. каф. теор. физики, Пед. ин-та им. Потемкина, № 1, 139, 1956.
И. В. Гребенщиков, Т. В. Фаворская и др., Труды Гос. опт. ин-т 5, вып. 45, 1929.
В. В. Тарасов, Журн. физ. химии, 29, 198, 1955; Труды ин-та кристаллографии АН СССР, № 10, 136, 1954.
Э. К. Келлер и Е. И. Козловская, ДАН, 116, № 2, 1957.
M. Goldstein a. T. Davis, Journ. Amer. Cer. Soc., 38, 223, 1955.
L. C. Hoffman a. W. O. Statton, Nature, 176, 561, 1955.
П. П. Кобеко, Е. В. Кувшинский и Г. И. Гуревич, Изв. АН СССР, сер. физ., № 3, 329, 1937.
Э. К. Келлер и Е. И. Козловская, Зав. лаб., № 6, 735, 1954.
В. А. Киргин и Г. Л. Слонимский, ДАН, 62, 239, 1948.
В. А. Каргин и Т. И. Соголова, Журн. физ. химии, 23, 530, 1949.
Г. Л. Слонимский, В. А. Каргин и П. И. Голубенкова, ДАН, 93, 311, 1953.
Г. М. Бартенев, ДАН, 110, 805, 1956.
G. S. Fulcher, Journ. Amer. Cer. Soc., 8, 339, 1925.

# К ВОПРОСУ О СОЛЬВАТАЦИИ ИОНОВ НЕОДИМА В СПИРТО-ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

*И. С. Поминов*

Исследованию сольватации ионов в тройных системах, составленн из соли и двух растворителей, посвящено лишь несколько работ [1—(

Однако лишь в работе А. Зайделя и В. Ротштейн [3] изучался состав сольватн оболочек ионов неодима в спирто-водных растворах по спектрам поглощения.

Из характера перестройки спектров поглощения при переходе от чисто спиртов (этиловый спирт) раствора хлористого неодима к спирто-водным растворам при дл нах волн 427 и 429 *mμ* А. Зайдель и В. Ротштейн (используемый ими в работе спектр граф имел в этой области линейную дисперсию около 40 Å/*мм*) приходят к следующ выводам относительно сольватации иона $Nd^{3+}$:

1) При добавлении уже 6—8 молекул воды на одну молекулу $NdCl_3$ «спиртовы полосы полностью исчезают, а новые полосы практически неменяются при дальнейш добавлении воды к раствору.

2) При недостатке в растворе воды для сольватации всех ионов неодима в раство находится смесь двух сольватов — чисто водных и чисто спиртовых. Существован же смешанных сольватов, т. е. ионов неодима, сольватированных одновремен молекулами спирта и молекулами воды, отрицается.

Однако, как это будет видно из наших исследований, эти выводы авторов оказ ваются неправильными.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Нами были снова тщательно изучены спектры поглощения хлористо неодима, обладающего в спирто-водных растворах узкими полосами п глощения.

Хлористый неодим готовился из $NdCl_3 \cdot 6H_2O$ обезвоживанием до постоя ного веса в токе сухого хлористого водорода при 160—165°С. В литературе [2,3] рек мендуется обезвоживать хлористый неодим при 360°С. Попытка применения нак такой температуры всегда вела к появлению некоторого количества окислов неодим. Имеется также указание [7], что при 160° $NdCl_3 \cdot 6H_2O$ теряет последнюю (шесту молекулу воды. Исходя из этого и из нашего опыта, мы считаем 160° С оптимально температурой для обезвоживания хлористого неодима.

Этиловый и метиловый спирты обезвоживались, как описано в литературе [8

Спектры поглощения растворов исследовались в видимой области спектра на спе трографе 2ПС, имеющем линейную дисперсию 5—6 Å/*мм*, в области 4300 Å и в ультра фиолетовой области на спектрографе ИСП-22. В последнем случае в качестве и точника света применялась водородная лампа ЛВ-2, питаемая через стабилизато напряжения.

Спектры поглощения изучались при концентрациях хлористого нео дима в растворах от 0,07 до 0,6 *моль/л* и при различных толщинах погло щающего слоя.

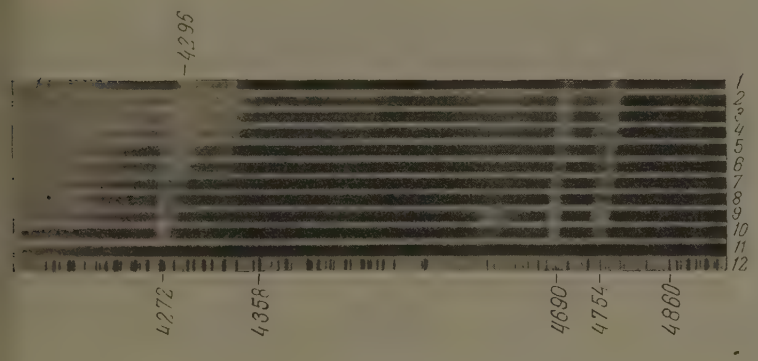
Из качественного рассмотрения спектров поглощения $NdCl_3$ в спирто водных растворах, а также в чисто водном и чисто спиртовом, видно, чт при переходе от чисто спиртового раствора к спирто-водным и от них к чист водному происходит перестройка спектра поглощения как в видимо части спектра (что уже было отмечено ранее [3]), так и в ультрафиолетово области спектра.

Так как А. Зайдель и В. Ротштейн пришли к выводу о существовании независи мых чисто водных и чисто спиртовых сольватов на основании рассмотрения пере стройки спектров поглощения растворов при длинах волн 427 и 429 *mμ*, то и м остановимся на этой области.

Естественно, для нашего рассмотрения могли бы быть привлечены и другие ма ксимумы поглощения, лежащие при других длинах волн, однако это нисколько не по

бы на ход наших дальнейших рассуждений, ибо эти максимумы поглощения себя аналогично максимумам поглощения с длинами волн 427 *mμ* в водном рас- и 429 *mμ* в спиртовом растворе. Поэтому мы приводим здесь только одну из мно- олученных нами фотографий спектров поглощения для сине-зеленой области а.

рисунке приведены в натуральную величину спектры поглощения овых растворов хлористого неодима с добавками воды, сфотографи- ные при следующих условиях: толщина поглощающего слоя 50 *мм*, зиция 15 сек., ширина щели спектрографа 0,02 *мм*, пластинка «изо- чувствительностью 32 ГОСТ. Концентрация хлористого неодима ех растворах 0,3 *моль/л*.




а этом рисунке спектры относятся к следующим системам: *1* — соот- твует поглощению раствора хлористого неодима в абсолютном спирте, аствор $NdCl_3$ в воде, *2—8* спиртовые растворы хлористого неодима бавлением, соответственно, 2, 4, 6, 8, 14, 20 молекул воды на одну кулу $NdCl_3$ и, наконец, спектр *9* соответствует поглощению рас- а хлористого неодима в 50% этилового спирта и 50% воды, *11* и *12* — етственно спектры этилового спирта и железа.

тобы убедиться в отсутствии продольного перемещения фотопластинки передвижении кассеты от одного спектра к другому, на все спектры жена линия ртути с длиной волны 4358 Å. Как видно из рисунка, жение этой линии в спектрах при переходе от первого к последнему тся одним и тем же.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

з рассмотрения спектров поглощения растворов (рисунок) видно, что то спиртовом растворе максимум поглощения лежит при длине волны Å, в водном — при 4272 Å.

ри добавлении в спиртовый раствор (спектр *2*) уже двух молекул воды одается смещение «спиртового» максимума в сторону коротких длин Это смещение характеризуется величиной порядка 0,8—0,9 Å.

альнейшее увеличение добавок воды (спектры *3—8*) ведет к еще боль- смещению спиртового максимума в сторону коротких длин волн, ем этот максимум занимает промежуточное положение между чисто товой и чисто водной полосами поглощения. Для раствора с 20 моле- ми воды смещение достигает величины около 13 Å.

дновременно с этим возникает и «водная» линия поглощения 4272 Å, рая отчетливо проявляется на рисунке уже при добавках шести моле- воды на одну молекулу $NdCl_3$ (снимок *4*). Положение этой линии при

дальнейшем увеличении содержания воды в растворе, по-видимому, тается неизменным.

Таким образом спектр поглощения хлористого неодима в этило спирте с добавлением уже шести молекул воды делается подобным «в ному», подобие же его «спиртовому» спектру полностью не сохраняет

Такая перестройка спектров поглощения от чисто спиртового раств к спирто-водным не заканчивается при добавлении в спиртовый раст 20—30 молекул воды, и даже при 50% воды спектр поглощения раств не совпадает со спектром поглощения чисто водного раствора, в то вре как авторы [3] пишут, что уже при добавлении 6—8 молекул воды на од молекулу хлористого неодима «спиртовые» полосы полностью исчеза а новые полосы практически не меняются при дальнейшем добавлен воды к раствору.

Несостоятельность такого утверждения авторов очевидна.

Тот факт, что полная гидратация в тройной системе при малом со ношении молекул воды и молекул соли не наблюдается, был отмечен на [5] еще раньше при исследовании сольватации ионов железа в этилов спирте с добавками воды.

К выводу о невозможности существования смешанных спирто-водн сольватов ионов неодима авторы [3] пришли на основании того, что наблюдается ни возникновения новых линий поглощения, кроме характ ных для чисто водных и чисто спиртовых растворов, ни резкого расширен имеющихся линий поглощения.

Однако в нашем случае из рисунка ясно видно, что полосы поглощ ния в спирто-водных растворах шире, чем в чисто спиртовом раство

Кроме того, нами были исследованы также спектры поглощения р творов хлористого неодима в метиловом спирте с различными добавка воды.

При сопоставлении спектров растворов хлористого неодима в этилов и метиловом спиртах наблюдается одинаковое расположение полос погл щения. Аналогичным является и характер перестройки спектров поглощ ния хлористого неодима в метиловом спирте при добавлении малых кол честв воды. Относительно этой системы мы могли бы повторить все то, ч было отмечено выше для системы хлористый неодим—этиловый спирт вода, почему мы и считаем возможным не приводить здесь спектров погл щения этих растворов.

Таким образом из того факта, что при добавлении воды в спиртов раствор хлористого неодима спиртовые полосы поглощения постепен смещаются, уширяются (причем уширение полос наблюдается уже п малом числе молекул воды на одну молекулу хлористого неодима, и пер стройка спектра от спиртового к водному не заканчивается даже при д бавлении в раствор 25—30 молекул воды на одну молекулу $NdCl_3$), мож сделать вывод, что в спирто-водных растворах, при недостатке воды д полной гидратации всех ионов, существуют ионы неодима, сольватирова ные одновременно спиртом и водой.

В пользу смешанных сольватов говорит и работа [4], из которой сл дует, что уменьшение активности спирта при недостатке воды в систе бромистый натрий — метиловый спирт — вода идет постепенно, а скачкообразно, как это было бы, если бы в растворе не существовало см шанных сольватов.

Остановимся кратко еще на следующем вопросе. Известно, что коо динационные числа гидратации ионов составляют только несколько ед ниц [9]. Существенно отметить, что для полного вытеснения из сольватн оболочки иона неодима молекул спирта молекулами воды приходит вводить в раствор на один ион неодима несколько десятков молекул вод

Причина этого заключается, очевидно, в том, что энергия гидратаи иона неодима водой только немного превосходит энергию сольватации е спиртом [10].

жно к тому же иметь в виду, что добавленная в спиртовый раствор адет не только на гидратацию катионов, но и на гидратацию анио-, возможно, на образование соединений со спиртом.

ли такие представления в какой-то мере отражают действительное ение ионов неодима и добавленной воды в смешанном спирто-вод-астворе, то становится понятной причина полного вытеснения спирта в сольватной оболочке иона только при достаточно большом содер-и молекул воды в растворе.

итаю своим приятным долгом выразить глубокую благодарность К. П. Мищенко и Л. В. Попову за внимание, ценные советы и обсуж-результатов работы.

## ВЫВОДЫ

Показано, что в спирто-водных растворах, при недостатке воды для ой гидратации всех ионов неодима, существуют ионы неодима, соль-рованные одновременно молекулами спирта и воды.

Из рассмотрения спектров поглощения спирто-водных растворов истого неодима следует, что полное вытеснение молекул спирта из атной оболочки иона неодима молекулами воды не наступает даже добавлении в спиртовый раствор 20—30 молекул воды на одну моле-хлористого неодима.

Высказаны некоторые соображения о причине полного замещения та водой в сольватной оболочке иона $Nd^{3+}$, только при большом со-ании молекул воды на одну молекулу соли в спиртовом растворе.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила
26.XI.1955

## ЛИТЕРАТУРА

. С. Вревский, ЖРФ-ХО, 31 (2), 164, 1899.
Ротштейн, ДАН, 71, 325, 1950.
. Зайдель и В. Ротштейн, ДАН, 57, 587, 1947.
. М. Барон и К. П. Мищенко, Журн. общ. химии, 18, 2067, 1947.
. В. Попов и И. С. Поминов, Уч. зап. Казанск. гос. ун-та 110, кн. 8, 9, 1950.
. Bjerrum a. Ch. K. Jorgensen, Acta Chem. Scand., 7, 1951, 1953.
правочник химика, т. II, Госхимиздат, 1951.
. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, ч. 1, ИИЛ, Москва, 950.
. П. Мищенко, Журн. физ. химии, 26, 1736, 1952.
. П. Мищенко, Журн. физ. химии, 7, 865, 1936.

---

## THE SOLVATION OF NEODYMIUM IONS IN ALCOHOLAQUEOUS SOLUTIONS

*I. S. Pominov*

Summary

n his experiments with alcohol-aqueous solutions of neodymium chloride the author ound that if there is not enough water for a complete hydration of all neodymium some of them are solvated by molecules of alcohol and water vointly. From amination of the absorption spectra of these solutions it appears that alcohol mole-will not be displaced completely from the neodymium ion solvate shell by water ules even if 20 to 30 water molecules per one neodymium chloride molecule are to the alcohol solution. Some considerations are put forward by the author to in why the ratio of water molecules to salt molecules should be so high for a complete cement of alcohol by water in the $Nd^{3+}$ ion solvate shell.

# К ТЕОРИИ ПОЧТИ ПОЛНОСТЬЮ УПОРЯДОЧЕННЫХ И СЛАБЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

*М. А. Кривоглаз*

При определении суммы состояний твердого раствора в статистической те обычно используют упрощенную модель раствора. Энергию кристалла представл в виде суммы энергий взаимодействия отдельных пар атомов и не учитывают зав мость этих энергий от сорта соседних атомов. Не принимается также во внимани висимость от конфигурации атомов «коллективных» слагаемых в свободной энер связанных с колебаниями решетки и электронами проводимости. Кроме того, в б шинстве случаев учитывается взаимодействие лишь соседних атомов. Даже при з упрощающих предположениях сумма состояний твердого раствора точно была о делена лишь для двумерных решеток при помощи довольно громоздких алгеб ческих методов (см. обзоры [1,2]). Для определения свободной энергии реальных т мерных кристаллов применяют различные приближенные методы. Обычно исхо из приближения, соответствующего раствору с заданными значениями степеней д него порядка при бесконечно высокой температуре, когда отсутствует корреля между заполнением узлов решетки разными атомами, а затем учитывают корреляц При этом малым параметром служит отношение $\varepsilon/kT$, где $\varepsilon$ — некоторая энергия у рядочения. Полученные таким образом приближенные выражения справедл при высоких температурах и становятся непригодными уже вблизи температуры у рядочения. Поэтому представляет интерес определить свободную энергию в п тивоположном случае низких температур, когда раствор находится в почти пол стью упорядоченном состоянии.

Довольно сложные расчеты такого типа в приближении ближайших соседей б проведены в ряде работ [1, 3, 4] для сплавов стехиометрического состава. Между в большинстве приложений требуется знать концентрационную зависимость сво ной энергии.

В настоящей работе проведены вычисления свободной энергии по полностью упорядоченных растворов в некотором интервале концент ций вблизи стехиометрического состава. Статистический расчет был про ден в модели парного взаимодействия, но без использования прибли ния ближайших соседей, а с учетом взаимодействия атомов во всех ко динационных сферах. Вместе с тем было найдено термодинамическое ражение для свободной энергии почти полностью упорядоченного раств без использования каких-либо модельных представлений. Считая смеш ный кристалл почти полностью упорядоченным и не стремясь охват случай более высоких температур, расчет можно было провести дос точно простым методом. При этом учитывалось, что атомы, находящи на чужих местах, образуют слабо неидеальный газ своеобразных м подвижных «квазичастиц». Малым параметром является величина, рактеризующая степень отклонения от полного порядка, и расчет мож быть проведен простым образом, в некоторой степени аналогично рассм рению обычного слабо неидеального газа. Таким же методом были р смотрены слабые растворы, в которых отклонение от полного порядка с зано с наличием примесных атомов на узлах кристаллической решет

## СТАТИСТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ И СТЕПЕНИ ДАЛЬНЕГО ПОРЯДКА ПОЧТИ ПОЛНОСТЬЮ УПОРЯДОЧЕННЫХ РАСТВОРОВ

Рассмотрим упорядоченный бинарный твердый раствор A—B, крист лическая структура которого является термодинамически устойчив вплоть до абсолютного нуля. Выделим многогранник, содержащий дос точно большое число элементарных ячеек, так что можно пренебр взаимодействием атомов, находящихся в центральной элементарной яче

огранника, с атомами, лежащими за его пределами. Поскольку энер- взаимодействия атомов в сплаве быстро убывают с расстоянием, обычно ейные размеры многогранника могут лишь в несколько раз превышать еры элементарной ячейки. Кристаллическую решетку раствора можно разделить на геометрически одинаковые подрешетки, число которых о числу узлов внутри указанного многогранника, так чтобы каждый гих узлов принадлежал своей подрешетке. При таком разбиении каж- атом взаимодействует только с одним атомом какой-либо другой под- етки и не взаимодействует с атомами своей подрешетки.

Пусть среди узлов выделенного многогранника имеется $n_1$ узлов пер- сорта, на которых в состоянии полного порядка расположены атомы $n_2$ узлов второго сорта, законных для атомов B. Обозначим числа ов A и B на узлах $i$-й подрешетки через $N_{A_i}$, $N_{B_i}$. Для почти пол- ью упорядоченных твердых растворов числа атомов A и B на «чу- » подрешетках значительно меньше общего числа атомов в подрешетке Числа пар ближайших атомов, находящихся на чужих местах в $i$-й й подрешетках, $N_{ij}$ являются малыми величинами второго порядка рсти. Случаи, когда между собой взаимодействуют три или большее о атомов, находящихся на чужих местах, в почти полностью упоря- нном сплаве встречаются чрезвычайно редко, и такого типа конфигу- ии в дальнейшем не принимаются во внимание.

Обозначим через $V_{AA}^{ij}$, $V_{AB}^{ij}$, $V_{BB}^{ij}$ взятые с обратным знаком энергии модействия пар атомов AA, AB и BB, в которых один из атомов нахо- ся в узле $i$-й подрешетки, а другой атом в ближайшем к нему узле подрешетки. Тогда энергия твердого раствора будет равна

$$E=E^0-\sum_{i=1}^{n_1} N_{B_i}\Big[\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{n_1}(V_{AB}^{ij}-V_{AA}^{ij})+\sum_{j=n_1+1}^{n}(V_{BB}^{ij}-V_{AB}^{ij})\Big]-$$

$$-\sum_{i=n_1+1}^{n} N_{A_i}\Big[\sum_{j=1}^{n_1}(V_{AA}^{ij}-V_{AB}^{ij})+\sum_{\substack{j=n_1+1\\ j\neq i}}^{n}(V_{AB}^{ij}-V_{BB}^{ij})\Big]+$$

$$+\sum_{i<j=1}^{n_1} N_{ij}\varepsilon^{ij}+\sum_{i<j=n_1+1}^{n} N_{ij}\varepsilon^{ij}-\sum_{i=1}^{n_1}\sum_{j=n_1+1}^{n} N_{ij}\varepsilon^{ij}. \qquad (1)$$

ть $n=n_1+n_2$, $E^0$ — энергия полностью упорядоченного раствора иометрического состава, содержащего то же количество атомов, и

$$\varepsilon^{ij}=2V_{AB}^{ij}-V_{AA}^{ij}-V_{BB}^{ij}. \qquad (2)$$

Далее для вычисления свободной энергии следует найти общее число личимых перестановок атомов на узлах кристаллической решетки $W$. ринятом приближении, когда не учитываются конфигурации, в кото- более двух соседних атомов находятся на чужих местах, это число ло:

$$W=\frac{N_0!}{\prod_{j=2}^{n} N_{1j}!\left(N_{B1}-\sum_{j=2}^{n} N_{1j}\right)!\,(N_0-N_{B1})!}\times$$

$$\times\frac{(N_0-N_{B1})!}{\prod_{j=3}^{n} N_{2j}!\left(N_{B2}-\sum_{\substack{j=1\\ j\neq 2}}^{n} N_{2j}\right)!\,(N_0-N_{B1}-N_{B2}+N_{1,2})!}\times\ldots$$

$$\ldots\times\frac{\left(N_0-\sum\limits_{j=1}^{n_1-1}N_{\mathrm{B}j}\right)!}{\prod\limits_{j=n_1+1}^{n}N_{n_1j}!\left(N_{\mathrm{B}n_1}-\sum\limits_{\substack{j=1\\ j\neq n_1}}^{n}N_{n_1j}\right)!\left(N_0-\sum\limits_{j=1}^{n_1}N_{\mathrm{B}j}+\sum\limits_{j=1}^{n_1-1}N_{jn_1}\right)!}\times$$

$$\times\frac{\left(N_0-\sum\limits_{j=1}^{n_1}N_{\mathrm{B}j}\right)!}{\prod\limits_{j=n_1+2}^{n}N_{n_1+1j}!\left(N_{\mathrm{A}n_1+1}-\sum\limits_{\substack{j=1\\ j\neq n_1+1}}^{n}N_{n_1+1j}\right)!}\times$$

$$\times\frac{1}{\left(N_0-\sum\limits_{j=1}^{n_1}N_{\mathrm{B}j}-N_{\mathrm{A}n_1+1}+\sum\limits_{j=1}^{n_1}N_{jn_1+1}\right)!}\times$$

$$\times\frac{\left(N_0-\sum\limits_{j=1}^{n_1}N_{\mathrm{B}j}-\sum\limits_{j=n_1+1}^{n-1}N_{\mathrm{A}j}\right)!}{\left(N_{\mathrm{A}n}-\sum\limits_{j=1}^{n-1}N_{nj}\right)!\left(N_0-\sum\limits_{j=1}^{n_1}N_{\mathrm{B}j}-\sum\limits_{j=n_1+1}^{n}N_{\mathrm{A}j}+\sum\limits_{j=1}^{n-1}N_{jn}\right)!}$$

С точностью до кубических относительно $N_{\mathrm{B}i}$ $(1\leqslant i\leqslant n_1)$, $N_{\mathrm{A}i}$ $(n_1<i\leqslant n)$ и квадратичных относительно $N_{ij}$ членов выражение для можно представить в более простом виде:

$$W\cong\frac{(N_0!)^n}{\prod\limits_{i=1}^{n}[N_{\mathrm{A}i}!\,N_{\mathrm{B}i}!]}\prod_{j=1}^{n_1}\left(\frac{N_{\mathrm{B}j}}{N_0}\right)^{\sum\limits_{\substack{i=1\\ i\neq j}}^{n}N_{ij}}\prod_{j=n_1+1}^{n}\left(\frac{N_{\mathrm{A}j}}{N_0}\right)^{\sum\limits_{\substack{i=1\\ i\neq j}}^{n}N_{ij}}\times$$

$$\times\frac{N_0^{\sum\limits_{i<j=1}^{n}N_{ij}}}{\prod\limits_{i<j=1}^{n}N_{ij}!}\exp\Bigg[-\frac{1}{N_0}\Bigg(\sum_{i<j=1}^{n_1}N_{\mathrm{B}i}N_{\mathrm{B}j}+$$

$$+\sum_{i=1}^{n_1}\sum_{j=n_1+1}^{n}N_{\mathrm{B}i}N_{\mathrm{A}j}+\sum_{i<j=n_1+1}^{n}N_{\mathrm{A}i}N_{\mathrm{A}j}\Bigg)\Bigg]$$

Свободная энергия системы

$$F=E-kT\ln W$$

при помощи формул (1) и (4) определена как функция переменных $V$, $N_{\mathrm{A}i}$, $N_{ij}$. Из условия экстремума свободной энергии относител переменных $N_{ij}$ найдем равновесные значения чисел пар атомов, за

щих «чужие» узлы:

$$\left.\begin{aligned}
\overline{N}_{ij} &= \frac{N_{\mathrm{B}i}N_{\mathrm{B}j}}{N_0}\,e^{-\varepsilon^{ij}/kT} \quad (i \leqslant n_1;\ j \leqslant n_1);\\
\overline{N}_{ij} &= \frac{N_{\mathrm{A}i}N_{\mathrm{A}j}}{N_0}\,e^{-\varepsilon^{ij}/kT} \quad (i > n_1;\ j > n_1);\\
\overline{N}_{ij} &= \frac{N_{\mathrm{B}i}N_{\mathrm{A}j}}{N_0}\,e^{\varepsilon^{ij}/kT} \quad (i \leqslant n_1;\ j > n_1).
\end{aligned}\right\} \tag{6}$$

ставляя эти выражения вместо $N_{ij}$ в формулы для $E$ и $W$, после видных преобразований получим окончательное выражение для конгурационной части свободной энергии:

$$F = E^0 - N_0 \sum_{i=1}^{n_1} p_{\mathrm{B}i}\Big[\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{n}(V^{ij}_{\mathrm{AB}} - V^{ij}_{\mathrm{AA}}) + \sum_{j=n_1+1}^{n}(V^{ij}_{\mathrm{BB}} - V^{ij}_{\mathrm{AB}})\Big] -$$

$$- N_0 \sum_{i=n_1+1}^{n} p_{\mathrm{A}i}\sum_{j=1}^{n_1}(V^{ij}_{\mathrm{AA}} - V^{ij}_{\mathrm{AB}}) + \sum_{\substack{j=n_1+1\\ j\neq i}}^{n}(V^{ij}_{\mathrm{AB}} - V^{ij}_{\mathrm{BB}})\Big] +$$

$$kTN_0\sum_{i=1}^{n}(p_{\mathrm{A}i}\ln p_{\mathrm{A}i} + p_{\mathrm{B}i}\ln p_{\mathrm{B}i}) - kTN_0\Big[\sum_{i<j=1}^{n_1} p_{\mathrm{B}i}\,p_{\mathrm{B}j}\,(e^{-\varepsilon^{ij}/kT} - 1) +$$

$$+ \sum_{i<j=n_1+1}^{n} p_{\mathrm{A}i}p_{\mathrm{A}j}(e^{-\varepsilon^{ij}/kT} - 1) + \sum_{i=1}^{n_1}\sum_{j=n_1+1}^{n} p_{\mathrm{B}i}p_{\mathrm{A}j}(e^{\varepsilon^{ij}/kT} - 1)\Big]. \tag{7}$$

есь $p_{\mathrm{A}i}$ и $p_{\mathrm{B}i}$ обозначают вероятности замещения узлов различных решеток атомами A и B:

$$p_{\mathrm{A}i} = \frac{N_{\mathrm{A}i}}{N_0}; \qquad p_{\mathrm{B}i} = \frac{N_{\mathrm{B}i}}{N_0} = 1 - p_{\mathrm{A}i}. \tag{8}$$

ли кристаллическая решетка подразделяется на узлы двух сортов, то роятности замещения узлов разных подрешеток атомами A и B выраются при помощи одной степени дальнего порядка. Последняя может ть выбрана, например, следующим образом:

$$\left.\begin{aligned}
p_{\mathrm{A}i} &= c_{\mathrm{A}} + \frac{n_2}{n}\eta; \quad p_{\mathrm{B}i} = c_{\mathrm{B}} - \frac{n_2}{n}\eta \quad (1 \leqslant i \leqslant n_1);\\
p_{\mathrm{A}i} &= c_{\mathrm{A}} - \frac{n_1}{n}\eta; \quad p_{\mathrm{B}i} = c_{\mathrm{B}} + \frac{n_1}{n}\eta \quad (n_1 < i \leqslant n).
\end{aligned}\right\} \tag{9}$$

и таком выборе степени дальнего порядка раствор стехиометрического тава $\left(c_{\mathrm{A}} = \frac{n_1}{n};\ \ c_{\mathrm{B}} = \frac{n_2}{n}\right)$ находится в состоянии полного порядка $_i = 1$ при $1 \leqslant i \leqslant n_1$; $p_{\mathrm{A}i} = 0$ при $n_1 < i \leqslant n$) при $\eta = 1$.

Температурная и концентрационная зависимость степени дальнего рядка определяется из условия экстремума свободной энергии относиьно изменения $\eta$. Дифференцируя выражение (7) по $\eta$ и учитывая, $\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{n} V^{ij}_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = \mathrm{A}, \mathrm{B}$) не зависит от $i$, получим

$$\ln\frac{\left(c_{\mathrm{A}} + \frac{n_2}{n}\eta\right)\left(c_{\mathrm{B}} + \frac{n_1}{n}\eta\right)}{\left(c_{\mathrm{A}} - \frac{n_1}{n}\eta\right)\left(c_{\mathrm{B}} - \frac{n_2}{n}\eta\right)} = \frac{\alpha}{kT} -$$

$$-\frac{2}{n_1}\left(c_{\mathrm{B}}-\frac{n_2}{n}\eta\right)\sum_{i<j=1}^{n_1}\left(e^{-\varepsilon^{ij}/kT}-1\right)-\frac{2}{n_2}\left(c_{\mathrm{A}}-\frac{n_1}{n}\eta\right)\sum_{i<j=n_1+1}^{n}\left(e^{-\varepsilon^{ij}/kT}-1\right)$$

$$-\left(\frac{c_{\mathrm{A}}}{n_1}+\frac{c_{\mathrm{B}}}{n_2}-2\frac{\eta}{n}\right)\sum_{i=1}^{n_1}\sum_{j=n_1+1}^{n}\left(e^{\varepsilon^{ij}/kT}-1\right), \quad (1$$

где

$$\alpha=\frac{n}{n_1n_2}\sum_{i=1}^{n_1}\sum_{j=n_1+1}^{n}\varepsilon^{ij}-\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{n}\varepsilon^{ij}. \quad (1$$

Принятое здесь приближение законно, если, во-первых, концентрац атомов на «чужих» местах достаточно малы, т. е.

$$p_{\mathrm{B}i}\ll 1 \text{ при } 1\leqslant i\leqslant n_1;\quad p_{\mathrm{A}i}\ll 1 \text{ при } n_1<i\leqslant n, \quad (1$$

и, во-вторых, если отклонение числа атомов на «чужих» местах, сосе них с данным атомом, находящимся на «чужом» месте, от значения, ответствующего полностью хаотическому распределению, в среднем зн чительно меньше единицы. Тогда числа двоек «чужих» атомов буд величинами второго порядка малости, числа троек — величинами третье порядка малости и т. д. Как следует из (6) и (8), последнее услов может быть записано в виде:

$$\sum_{j=1}^{n_1}p_{\mathrm{B}j}\left(e^{-\varepsilon^{ij}/kT}-1\right)+\sum_{j=n_1+1}^{n}p_{\mathrm{A}j}\left(e^{\varepsilon^{ij}/kT}-1\right)\ll 1,\quad (1\leqslant i\leqslant n_1);$$

$$\sum_{j=1}^{n_1}p_{\mathrm{B}j}\left(e^{\varepsilon^{ij}/kT}-1\right)+\sum_{j=n_1+1}^{n}p_{\mathrm{A}j}\left(e^{-\varepsilon^{ij}/kT}-1\right)\ll 1\quad (n_1<i\leqslant n). \quad (1$$

Таким образом в области применимости настоящего приближен в правой части формулы (10) можно сохранить лишь первое слагаем а остальные члены дадут малую поправку. Поэтому при достаточно н ких температурах в сплавах стехиометрического состава степень дальн порядка при понижении температуры стремится к единице по экспон циальному закону

$$\eta=1-\frac{n}{\sqrt{n_1n_2}}e^{-\alpha/2kT}. \quad (1$$

При этом разность между конфигурационными частями свободной энер раствора при какой-то заданной низкой (по сравнению с температур упорядочения) температуре $T$ и при абсолютном нуле ра $-2kTN_0\sqrt{n_1n_2}e^{-\alpha/2kT}$. Изменения конфигурационных частей других тер динамических величин (энергии, энтропии, теплоемкости, химических тенциалов атомов А и В и т. д.), а также таких характеристик кристал как его остаточное сопротивление (в зависимости от температуры отжи диффузное рассеяние рентгеновых лучей и т. п., по сравнению с их з чениями при абсолютном нуле также будут пропорциональны $e^{-\alpha/2kT}$.

Если состав твердого раствора близок к стехиометрическому, то низких, но не слишком низких температур, когда выполнены крите (12) и (13) и вместе с тем $1-\eta$ значительно больше отклонения $|\Delta$ атомной концентрации от стехиометрической, то температурная зави мость степени дальнего порядка с небольшой погрешностью также оп деляется формулой (14). При дальнейшем понижении температуры степень дальнего порядка изменяется более сложным образом. Когда отк нение степени дальнего порядка от максимального значения, возможн

р творе данного состава, становится значительно меньше $|\Delta c_A|$, то это к пение снова экспоненциально убывает с температурой, но с большей гией активации»

$$\left.\begin{aligned} \eta &= 1 - \frac{n}{n_2}\Delta c_A - \frac{1 - \frac{n}{n_2}\Delta c_A}{\Delta c_A} e^{-\alpha/kT} \quad \text{при } \Delta c_A > 0; \\ \eta &= 1 + \frac{n}{n_1}\Delta c_A + \frac{1 + \frac{n}{n_1}\Delta c_A}{\Delta c_A} e^{-\alpha/kT} \quad \text{при } \Delta c_A < 0. \end{aligned}\right\} \qquad (15)$$

ом случае изменения термодинамических величин по сравнению с их ниями при абсолютном нуле будут пропорциональны не $e^{-\alpha/2kT}$, как растворов стехиометрического состава, а экспоненциалу $e^{-\alpha/kT}$.

ледует отметить, что принятое приближение становится непримем для сплавов нестехиометрического состава не только при высоких, при низких температурах, когда нарушается условие (13) (при понижете температуры в некоторых слагаемых экспоненциальные множители но возрастают, а предэкспоненциальные множители стремятся к поному пределу). При температурах такого порядка начинается распад вора на упорядоченную фазу, состав которой ближе к стехиометриому, чем состав исходного раствора, и неупорядоченную фазу (или ядоченную фазу с другой сверхструктурой). При приближении к абтному нулю равновесное значение состава упорядоченной фазы, идно, должно стремиться к стехиометрическому составу, а выпадаюфаза будет чистым металлом или также полностью упорядоченной й другого состава. Количественное исследование этих вопросов требует иального рассмотрения. Нижняя температурная граница области приимости рассматриваемого приближения понижается при уменьшении и равна нулю в случае сплавов стехиометрического состава.

## ПРИМЕНЕНИЕ ОБЩЕЙ ТЕОРИИ К КОНКРЕТНЫМ СТРУКТУРАМ

Рассмотрим теперь несколько примеров конкретных кристаллических ктур. Ограничимся при этом приближением ближайших соседей. плавах с объемноцентрированной кубической решеткой типа β-латуни ы, законные, например, для атомов A, расположены в вершинах кубиих ячеек, а узлы, законные для атомов B, — в их центрах. Указанный ие многогранник, включающий атомы, взаимодействующие с атомами тральной элементарной ячейки, в этом случае содержит 16 узлов, ограивающих две кубические ячейки, смещенные относительно друг друга половину диагонали куба. Числа узлов первого и второго сорта в многошнике равны между собой: $n_1 = n_2 = 8$. Атомы, расположенные на ах данного сорта, взаимодействуют только с атомами на узлах другого та. Совокупность энергий упорядочения $\varepsilon^{ij}$ в приближении ближайших едей сводится к одной энергии упорядочения $\varepsilon$, соответствующей взаимостию соседних атомов. Из формулы (7) следует, что в рассматриваеслучае свободная энергия равна

$$= E^0 - \frac{Nz}{2} p_B^{(1)} (V_{BB} - V_{AB}) - \frac{Nz}{2} p_A^{(2)} (V_{AA} - V_{AB}) + kT \frac{N}{2} [p_A^{(1)} \ln p_A^{(1)} +$$
$$+ p_B^{(1)} \ln p_B^{(1)} + p_A^{(2)} \ln p_A^{(2)} + p_B^{(2)} \ln p_B^{(2)}] - kT \frac{N}{2} z p_A^{(2)} p_B^{(1)} (e^{\varepsilon/kT} - 1). \qquad (16)$$

ть $N$ — общее число атомов в кристалле, $z$ — координационное число сплавов типа β-латуни $z = 8$), $p_\alpha^{(1)}$ и $p_\alpha^{(2)}$ — вероятности замещения

узлов первого и второго сорта атомами $\alpha(\alpha = A, B)$. Выражение (16) свободной энергии справедливо также в приближении ближайших с дей и для других структур, в которых числа узлов первого и второго с одинаковы, и узлы каждого сорта окружены только узлами другого та. Так, например, эта формула применима для определения свобо энергии в сплавах с кубической решеткой типа NaCl. В этом чае $z = 6$.

Последнее слагаемое в формуле (16) представлет собой попр к свободной энергии раствора, связанную с учетом корреляции м заполнением узлов кристаллической решетки различными атомами. скольку для упорядоченных сплавов $\varepsilon > 0$, эта поправка всегда цательна.

Степень дальнего порядка в сплавах рассматриваемых структур деляется следующим уравнением:

$$\ln \frac{\left(c_A + \frac{1}{2}\eta\right)\left(c_B + \frac{1}{2}\eta\right)}{\left(c_A - \frac{1}{2}\eta\right)\left(c_B - \frac{1}{2}\eta\right)} = z\frac{\varepsilon}{kT} - z(1-\eta)(e^{\varepsilon/kT} - 1).$$

Так как в сплавах стехиометрического состава при низких температ $1 - \eta \approx 2e^{-\frac{z}{2}\frac{\varepsilon}{kT}}$, то второе слагаемое в правой части уравнения быстро убывает с понижением температуры $\left(\text{как } 2ze^{-\frac{z-2}{2}\frac{\varepsilon}{kT}}\right)$. При оп лении степени дальнего порядка без учета корреляции в правой уравнения для $\eta$ стояло бы выражение $z\frac{\varepsilon}{kT} - z(1-\eta)\frac{\varepsilon}{kT}$. Сле тельно, значение корреляции в растворе понижается не только при ких температурах, когда $\frac{\varepsilon}{kT} \ll 1$, но и при низких температурах, $1-\eta \to 0$. Элементарная теория упорядочения Горского—Брэгга—Вил является, таким образом, оправданной в области достаточно н температур. Как видно из формулы (17), учет корреляции в рас риваемом случае приводит к некоторому уменьшению значения ст дального порядка, соответствующей данной температуре.

В сплавах с гранецентрированной кубической решеткой типа A состав которых близок к $AB_3$, узлы, законные для атомов A, располо в вершинах кубических ячеек, а узлы, законные для атомов B их центрах. Многогранник, окружающий узлы центральной элемента ячейки, состоящей из четырех узлов с координатами (000), $\left(\frac{a}{2}\ \frac{a}{2}\right.$ $\left(\frac{a}{2}\ 0\ \frac{a}{2}\right)$, $\left(0\ \frac{a}{2}\ \frac{a}{2}\right)$, где $a$ — длина ребра кубической ячейки, чает 28 узлов. Из них $n_1 = 7$ узлов являются узлами первого с законными для атомов A, а $n_2 = 21$ узлов второго сорта в упоряд ном состоянии заняты атомами B. В отличие от ранее рассмотренных сталлических структур теперь узлы второго сорта среди своих бли ших соседей имеют узлы как первого, так и второго сорта (узлы пе сорта окружены только узлами второго сорта). Используя формул найдем, что свободная энергия в этом случае равна:

$$F = E^0 - 3Np_B^{(1)}(V_{BB} - V_{AB}) - 3Np_A^{(2)}(V_{AA} + V_{AB} - 2V_{BB}) +$$

$$+ \frac{N}{4}kT\left[p_A^{(1)}\ln p_A^{(1)} + p_B^{(1)}\ln p_B^{(1)} + 3p_A^{(2)}\ln p_A^{(2)} + 3p_B^{(2)}\ln p_B^{(2)}\right] -$$

$$- 3NkT\left[p_B^{(1)}p_A^{(2)}(e^{\varepsilon/kT} - 1) + (p_A^{(2)})^2(e^{-\varepsilon/kT} - 1)\right].$$

нение для определения степени порядка имеет вид:

$$\frac{\left(c_A+\frac{3}{4}\eta\right)\left(c_B+\frac{1}{4}\eta\right)}{\left(c_A-\frac{1}{4}\eta\right)\left(c_B-\frac{3}{4}\eta\right)}=4\frac{\varepsilon}{kT}-4\left(2c_A+1-\frac{3}{2}\eta\right)(e^{\varepsilon/kT}-1)-$$

$$-8\left(c_A-\frac{1}{4}\eta\right)(e^{-\varepsilon/kT}-1). \qquad (19)$$

плавы, имеющие в неупорядоченном состоянии гранецентрированную ческую решетку, после упорядочения могут иметь также кристалли-ю решетку типа AuCu. В этой решетке два узла элементарной ячей-апример узлы (000), $\left(\frac{a}{2}\,\frac{a}{2}\,0\right)$, становятся узлами первого сорта, за-ыми для атомов A, а два остальных узла $\left[\text{узлы}\left(\frac{a}{2}\;0\;\frac{a}{2}\right)\text{ и }\left(0\;\frac{a}{2}\,\frac{a}{2}\right)\right]$ — ми второго сорта. Таким образом, в упорядоченном состоянии решет-мает слоистую структуру. Ближайшими соседями каждого узла явля-4 узла того же сорта и 8 узлов другого сорта. Пренебрегая влиянием но небольшой тетрагональности решетки на энергии междуатомного модействия, получим следующее выражение для свободной энергии:

$$F=E^0-2Np_B^{(1)}(2V_{BB}-V_{AA}-V_{AB})-2Np_A^{(2)}(2V_{AA}-V_{BB}-V_{AB})+$$

$$+kT\frac{N}{2}\left(p_A^{(1)}\ln p_A^{(1)}+p_B^{(1)}\ln p_B^{(1)}+p_A^{(2)}\ln p_A^{(2)}+p_B^{(2)}\ln p_B^{(2)}\right)-$$

$$-kTN\left[(p_B^{(1)})^2+(p_A^{(2)})^2\right](e^{\varepsilon/kT}-1)-4kTNp_B^{(1)}p_A^{(2)}(e^{\varepsilon/kT}-1). \qquad (20)$$

ень дальнего порядка в рассматриваемом случае может быть опре-на из уравнения:

$$\frac{\left(c_A+\frac{1}{2}\eta\right)\left(c_B+\frac{1}{2}\eta\right)}{\left(c_A-\frac{1}{2}\eta\right)\left(c_B-\frac{1}{2}\eta\right)}=4\frac{\varepsilon}{kT}-4(1-\eta)(e^{-\varepsilon/kT}-1)-8(1-\eta)(e^{\varepsilon/kT}-1) \qquad (21)$$

ак видно из формул (19) и (21), благодаря наличию взаимодействия у атомами, находящимися на узлах одного сорта, в сплавах с гране-ированной кубической решеткой, упорядочение в этих сплавах на-ает при более низких температурах, чем в сплавах типа β-латуни (при же ε), и корреляция в сплавах более существенна (при тех же $\varepsilon/kT$). ченные выражения для свободной энергии применимы при темпера-х, значительно более низких, чем температура упорядочения.

сплавах с гранецентрированной кубической решеткой разложение по степеням также приводит к чрезвычайно плохой аппроксимации выражения для свобод-нергии при температурах порядка температуры упорядочения. Такого типа раз-ние с точностью до членов порядка $(\varepsilon/kT)^5$ было проведено при помощи метода тов, аналогично расчету Чанга [5] свободной энергии сплава с объемно-центри-ной кубической решеткой. В результате было получено следующее выражение свободной энергии:

$$F=-6(c_AV_{AA}+c_BV_{BB})+\frac{1}{4}NkT\sum_{i=1}^{8}\left[p_{Ai}\ln p_{Ai}+(1-p_{Ai})\ln(1-p_{Ai})\right]+$$

$$NkT\left\{\frac{\varepsilon}{kT}\left[\sum_{i<j=1}^{4}p_{Ai}p_{Aj}-\frac{3}{2}\sum_{i=1}^{4}p_{Ai}\right]-\frac{1}{2!}\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2\sum_{i<j=1}^{4}p_{Ai}p_{Aj}(1-p_{Ai})(1-p_{Aj})+\right.$$

$$\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^3\left[\sum_{i<j=1}^{4}p_{Ai}p_{Aj}(1-p_{Ai})(1-p_{Aj})(1-2p_{Ai})(1-2p_{Aj})+12\sum_{i<j<k=1}^{4}p_{Ai}p_{Aj}p_{Ak}\times\right.$$

$$\times(1-p_{Ai})(1-p_{Aj})(1-p_{Ak})\Big]-\frac{1}{4!}\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^4\Bigg\{\sum_{i<j=1}^{4}p_{Ai}p_{Aj}(1-p_{Ai})(1-p_{Aj})(1-6p_{A}$$

$$+6p_{Ai}^2)(1-6p_{Aj}+6p_{Aj}^2)+6p_{Ai}^2p_{Aj}^2(1-p_{Ai})^2[(1-p_{Aj})^2+$$

$$+24\sum_{i<j<k=1}^{4}p_{Ai}p_{Aj}p_{Ak}(1-p_{Ai})(1-p_{Aj})(1-p_{Ak})[(1-2p_{Ai})(1-2p_{Aj})+$$

$$+(1-2p_{Ai})(1-2p_{Ak})+(1-2p_{Aj})(1-2p_{Ak})]+$$

$$+48\sum_{i<j<k=1}^{4}p_{Ai}p_{Aj}p_{Ak}(1-p_{Ai})(1-p_{Aj})(1-p_{Ak})[(p_{Ai}(1-p_{Ai})+p_{Aj}(1-p_{Aj})$$

$$+p_{Ak}(1-p_{Ak})]+144\,p_{A1}p_{A2}p_{A3}p_{A4}(1-p_{A1})(1-p_{A2})(1-p_{A3})(1-p_{A4})\Bigg\}\Bigg]$$

Здесь величины $p_{Ai}$ обозначают вероятности замещения $i$-го узла элементарной яче ($i=1, 2, 3, 4$) атомом А.В неупорядоченном растворе все $p_{Ai}$ равны $c_A$, в различ упорядоченных структурах некоторые из этих вероятностей равны между со Легко видеть, что разложение (22) при $\varepsilon/kT\sim 1$ не является хорошо сходящи Поскольку в кристаллах с гранецентрированной кубической решеткой при темп туре упорядочения $\varepsilon/kT\gtrsim 1$, указанные разложения можно применять только неупорядоченных сплавов при $\varepsilon/kT\gg 1$.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ПОЧТИ ПОЛНОСТЬЮ УПОРЯДОЧЕННОГО РАСТВОРА

Выражение для свободной энергии почти полностью упорядочен раствора можно также получить термодинамически, не используя к кретную атомную модель. Это выражение нетрудно найти при помощи суждений такого же типа, как при определении термодинамической ф мулы для свободной энергии слабых растворов (см., например, [6] § При этом «чужие» атомы на узлах каждой подрешетки составляют со ветствующий слабый раствор. В результате получается:

$$F=F'+\frac{N}{n}\sum_{i=1}^{n_1}\chi_i p_{Bi}+\frac{N}{n}\sum_{i=n_1+1}^{n}\chi_i p_{Ai}+\frac{kTN}{n}\sum_{i=1}^{n}(p_{Ai}\ln p_{Ai}+p_{Bi}\ln p_{Bi})$$

$$+N\left(\sum_{i,\,j=1}^{n_1}p_{Bi}p_{Bj}l_{ij}+\sum_{i,\,j=n_1+1}^{n}p_{Ai}p_{Aj}l_{ij}+\sum_{i=1}^{n_1}\sum_{j=n_1+1}^{n}p_{Bi}p_{Aj}l_{ij}\right).$$

Здесь $F$, $\chi_i$ и $l_{ij}$ зависят только от температуры и объема и не зави от состава и степени дальнего порядка; $n$ равно числу узлов в элем тарной ячейке, $n_1$ и $n_2$ — числа узлов первого и второго сорта в ячей В формуле (23) $F'$ обозначает свободную энергию полностью упоря ченного раствора при температуре $T$ (находящегося в неравновес состоянии), второе и третье слагаемые учитывают изменение свобод энергии при введении на узлы кристаллической решетки «чужих» а мов, «локализованных» в определенных узлах; четвертое слагаемое у тывает возможность перестановки атомов на узлах кристаллическ решетки; наконец последнее слагаемое определяется взаимодейств атомов на «чужих» местах. Более высокие члены в разложении своб ной энергии по степеням $p_{Bi}$ $(1\leqslant i\leqslant n_1)$, $p_{Ai}$ $(n_1<i\leqslant n)$ в (23) не у тываются. Формула (23) может быть легко обобщена также на слу структур, которые в упорядоченном состоянии имеют более двух сор узлов, например к сплавам с кристаллической решеткой типа $Fe_3Al$.

При $T\to 0$ величины $\chi_i$ стремятся к конечным предельным зна ниям $\chi_i^0$. Применяя теорему Нернста к твердому раствору, в кото атомы на «чужих» местах «заморожены» и являются «локализованны

свободной энергии такой системы первые три слагаемых выражения ) останутся неизменными, четвертое слагаемое исчезнет, а малое по-днее слагаемое изменится], можно убедиться в том, что производные / $\partial T$ стремятся к нулю при $T \to 0$. Для того чтобы при абсолютном ле раствор стехиометрического состава был полностью упорядоченным, изведения $p_{Bi}\, l_{ij}\, (1 \leqslant i \leqslant n_1)$, $p_{Ai}\, l_{ij}\, (n_1 < i \leqslant n)$ в растворе этого тава должны стремиться к нулю при $T \to 0$. Определяя экстремум сво-ной энергии относительно изменения $\eta$, найдем, что в сплавах стехио-рического состава $A_{n_1}B_{n_2}$, имеющих в упорядоченном состоянии два ота узлов, при $T \to 0$ степень дальнего порядка стремится к единице следующему закону:

$$1 - \eta \approx \frac{n}{\sqrt{n_1 n_2}}\, e^{-\left(\chi_1^0 + \chi_2^0\right) / 2kT}. \tag{24}$$

есь $\chi_1^0$ обозначает $\chi_i^0$ при $1 \leqslant i \leqslant n_1$, а $\chi_2^0$ — при $n_1 < i \leqslant n$. Равенство едэкспоненциального множителя в формуле (24) величине $n / \sqrt{n_1 n_2}$ язано с тем, что разложения $\chi_i$ по степеням $T$ не содержат линейных ленов и является следствием теоремы Нернста.

Подставляя (9) и (24) в формулу (23), найдем, что конфигурационная сть свободной энергии раствора стехиометрического состава при неко-рой низкой температуре $T$ отличается от конфигурационной части сво-дной энергии, соответствующей абсолютному нулю, на величину

$$F - F' = -2NkT\, \frac{\sqrt{n_1 n_2}}{n}\, e^{-\left(\chi_1^0 + \chi_2^0\right) / 2kT}. \tag{25}$$

сюда следует, что энтропия системы равна

$$S = S' + kN\, \frac{\sqrt{n_1 n_2}}{n} \left(2 + \frac{\chi_1^0 + \chi_2^0}{kT}\right) e^{-\left(\chi_1^0 + \chi_2^0\right) / 2kT}, \tag{26}$$

е $S'$ — энтропия полностью упорядоченного раствора при той же тем-ратуре. Изменения других термодинамических величин также пропор-ональны множителю $e^{-\chi_1^0 + \chi_2^0 / 2kT}$. Так как слагаемые $F'$ и $S'$, опреде-ющие свободную энергию и энтропию полностью упорядоченного рас-ора, при низких температурах возрастают с увеличением температуры степенному закону, то конфигурационные части термодинамических личин при достаточно низких температурах играют небольшую роль в ловых эффектах. Экспоненциальная температурная зависимость будет ояв ляться в тех свойствах растворов, которые существенно зависят от мещения атомов разного сорта на узлах кристаллической решетки твора (например, при исследовании остаточного электросопротивления лава, закаленного от различных температур, малых по сравнению емпературой упорядочения).

Для растворов, состав которых несколько отличается от стехиометри-кого, при достаточно низких температурах, когда можно пренебречь следним слагаемым в (23) и считать величины $\chi_i$ постоянными, степень льнего порядка определяется уравнением:

$$\frac{\left(c_A - \frac{n_1}{n}\eta\right)\left(c_B - \frac{n_2}{n}\eta\right)}{\left(c_A + \frac{n_2}{n}\eta\right)\left(c_B + \frac{n_1}{n}\eta\right)} = e^{-(\chi_1^0 + \chi_2^0)/kT}; \tag{27}$$

частности, если отклонение $|\Delta c_A|$ атомной концентрации от стехиомет-ческой значительно больше отклонения степени дальнего порядка от ксимального значения, возможного в растворе данного состава, то сте-нь дальнего порядка определяется формулами (15), в которых надо за-нить $\alpha$ на постоянную величину $\chi_1^0 + \chi_2^0$. Изменения термодинами-

ческих величин в этом интервале температур пропорциональ $e^{-(\chi_1^0+\chi_2^0)/kT}$.

Если температура упорядочения раствора очень велика, то раств может находиться в почти полностью упорядоченном состоянии даже п сравнительно высоких температурах (порядка или выше дебаевской те пературы), когда нельзя пользоваться следствиями теоремы Нернст При этом в формулы (24) и (27) вместо постоянной величины $\chi_1^0 +$ будет входить функция (обычно слабо зависящая от температуры) $\chi_1$ $+ \chi_2$. При температуре, отличной от нуля, производная этой функции равна нулю. Поэтому в этом температурном интервале предэкспоненц альные множители в температурной зависимости степени дальнего поряд раствора стехиометрического состава и раствора, состав которого сущес венно отличается от стехиометрического, отличаются от соответствен $n/\sqrt{n_1 n_2}$ и $1/|\Delta c_A|$ на множители (обычно порядка единицы).

Таким образом термодинамический расчет подтверждает температу ную и концентрационные зависимости степени дальнего порядка, устано ленные при помощи модели парного взаимодействия. Статистическое ра смотрение позволяет, однако, связать величины $\chi_1$, $\chi_2$ и $l_{ij}$ с энергиям упорядочения, определяющими корреляцию в растворе при различных тем пературах (в том числе в неупорядоченном растворе), и дает возможност более подробно исследовать роль корреляции при низких температурах

Следует подчеркнуть, что все полученные выражения для свободно энергии и степени дальнего порядка в растворе относятся к равновесны состояниям. Поэтому они могут быть экспериментально проверены пр достаточных временах отжига в растворах с высокими температурам упорядочения и большими подвижностями атомов.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ СЛАБЫХ РАСТВОРОВ

Тем же способом, каким выше была определена свободная энергия почт полностью упорядоченных растворов, может быть произведен расчет сво бодной энергии слабых растворов. Для бинарных растворов в приближени ближайших соседей вычисление свободной энергии несколько отличаю щимся способом было проведено А. А. Жуховицким, Б. Н. Финкельштей ном и И. С. Куликовым [7]. Здесь был рассмотрен тройной твердый рас твор, A—B—C, в котором атомные концентрации $c_B$ и $c_C$ атомов B и малы, так что можно было не учитывать конфигурации системы, при кото рых рядом находятся три или более атомов B или C. Вместе с тем конфигу рации, при которых рядом находятся пары этих атомов, принимаютс во внимание. Была использована модель парного взаимодействия, однак учитывалось взаимодействие между атомами на любых расстояниях В результате расчета для свободной энергии тройного раствора получен следующее выражение:

$$F = F_A - Nc_B \sum_l z_l (V_{AB}^l - V_{AA}^l) - Nc_C \sum_l z_l (V_{AC}^l - V_{AA}^l) +$$

$$+ kTN(c_A \ln c_A + c_B \ln c_B + c_C \ln c_C) - \frac{N}{2} kT \Big[ c_B^2 \sum_l z_l (e^{-\varepsilon_{AB}^l/kT} - 1) +$$

$$+ c_C^2 \sum_l z_l (e^{-\varepsilon_{AC}^l/kT} - 1) + 2 c_B c_C \sum_l z_l (e^{\varepsilon_{BC}^l - \varepsilon_{AB}^l - \varepsilon_{AC}^l/2kT} - 1) \Big]. \quad (28$$

Здесь $F_A$ — свободная энергия чистого металла A (с тем же количество атомов), $l$ обозначает номер координационной сферы вокруг какого-либ узла, $z_l$ — координационное число для $l$-й координационной сферы $V_{\alpha\beta}^l$ — взятая с обратным знаком энергия взаимодействия атома $\alpha$ с ато мом $\beta$ в $l$-й координационной сфере ($\alpha$, $\beta$ = A, B, C), $\varepsilon_{\alpha\beta}^l = 2V_{\alpha\beta}^l - V^l$

$^{l}_{\beta\beta}$. Для чисел пар атомов ВВ, СС и ВС, отстоящих друг от друга расстоянии, равном радиусу $l$-й координационной сферы, получаются тые формулы:

$$\left.\begin{aligned} N^l_{\mathrm{BB}} &= \frac{1}{2} z_l N c^2_{\mathrm{B}} e^{-\varepsilon^l_{\mathrm{AB}}/kT}; \\ N^l_{\mathrm{CC}} &= \frac{1}{2} z_l N c^2_{\mathrm{C}} e^{-\varepsilon^l_{\mathrm{AC}}/kT}; \\ N^l_{\mathrm{BC}} &= z_l N c_{\mathrm{B}} c_{\mathrm{C}} e^{(\varepsilon^l_{\mathrm{BC}}-\varepsilon^l_{\mathrm{AB}}-\varepsilon^l_{\mathrm{AC}})/2kT}. \end{aligned}\right\} \quad (29)$$

учае бинарного раствора, рассмотренного в приближении ближайших дей, выражение (28) согласуется с результатом, полученным в работе

В заключение пользуюсь случаем выразить благодарность А. А. Смир- за интерес к работе и обсуждение результатов.

## ВЫВОДЫ

. Термодинамическое рассмотрение почти полностью упорядоченных дых растворов проведено без использования конкретной атомной мо-. При температурах, значительно меньших температуры упорядочения, онение $\Delta\eta$ степени дальнего порядка от максимального значения, воз- ного в растворе данного состава, экспоненциально зависит от обратной ературы как в случае растворов, у которых $\Delta\eta$ намного больше откло- ия $|\Delta c_{\mathrm{A}}|$ состава раствора от стехиометрического, так и в случае рас- ов, у которых выполнено противоположное неравенство. Показатель коненциала в первом случае оказывается вдвое меньшим, чем во вто- Использование теоремы Нернста позволило установить, что предэкс- енциальный множитель в температурной зависимости $\Delta\eta$ в первом ае равен $n_1 + n_2 / \sqrt{n_1 n_2}$, а во втором случае равен $1/|\Delta c_{\mathrm{A}}|$. Степень ьнего порядка при данной температуре максимальна в сплаве стехио- ического состава. В указанных предельных случаях экспоненциально еняются с температурой также конфигурационные части различных модинамических величин и такие свойства растворов, как его остаточ- электросопротивление, интенсивность диффузного фона на рентгено- мме и т. п. В общем случае температурная и концентрационная зависи- ть степени дальнего порядка почти полностью упорядоченного раствора еделяется формулой (27).

. Статистический расчет свободной энергии в приближении парного модействия позволил связать величины, входящие в термодинами- ие формулы, с атомными постоянными. При помощи статистического мотрения можно было также установить, что в растворах, состав кото- близок к стехиометрическому, при понижении температуры кор- ция между заполнением узлов решетки атомами разного сорта играет меньшую роль. В приближении ближайших соседей были рассмотрены ные случаи простейших упорядоченных структур.

. В приближении ближайших соседей получено выражение для сво- ой энергии раствора с гранецентрированной кубической решеткой це разложения по степеням $\varepsilon/kT$, пригодное при высоких температурах.

. В модели парного взаимодействия, но с учетом взаимодействия во координационных сферах, получено выражение для свободной энер- тройного твердого раствора с малыми концентрациями двух компонен-

Академия наук УССР
Институт металлофизики
Киев

Поступила
9.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. G. F. Newell a. E. W. Montroll, Rev. Mod. Phys., 25, 353, 1953.
2. Ю. Б. Румер, Усп. физ. наук, 53, 245, 1954.
3. Van der Waerden, Zs. f. Phys., 118, 473, 1941.
4. El. Trefftz, Zs. f. Phys., 127, 371, 1950.
5. T. S. Chang, Journ. Chem. Phys., 9, 169, 1941.
6. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, Гостехтеорет дат, 1951.
7. А. А. Жуховицкий, Б. Н. Финкельштейн и И. С. Кулик ДАН, 84, 227, 1951.

---

## ON THE THEORY OF ALMOST COMPLETELY ORDERED SOLID SOLUTIONS AND WEAK SOLID SOLUTIONS

***M. A. Krivoglaz*** *(Kiev)*

Summary

In the paper an almost completely ordered solution is considered from the thermo namic standpoint without using a concrete atomic model. In such solutions the depe ence of $\eta$ on T and $c_A$ is defined by formula (27). The deviation of $\eta$ from the high possible value for a solution of given composition varies with $1/T$ according to an ex nential law. This is true both for the solutions in which $\Delta\eta \gg |\Delta c_A|$ ($\Delta c_A$ indicati the departure from the stochiometric composition) and for those in which $\Delta\eta \ll |\Delta c_A$ In the first case the exponent is twice less than in the second. It has been found means of the Nernst theorem that the pre-exponential factor in the relation linking with temperature is equal to $(n_1 + n_2)/\sqrt{n_1 n_2}$ if $\Delta\eta \gg |\Delta c_A|$, and to $1/\Delta c_A|$ if $\Delta\eta \gg |\Delta$ ($n_1$ and $n_2$ being the numbers of 1st and 2nd kind points in a cell, respectively). The con gurational portions of thermodynamical values as well as the residual electric resistan the background intensity on the x-ray photograph, etc., vary also with $1/T$ exponen ally in the cases stated above.

In approximation to a pair interaction a statistical calculation of the free ener has been made, whereby the quantities entering into the $\eta(T, c_A)$ relation can be connect with atomic constants. In nearest neighbours approximation some particular cases simplest ordered structures have been considered. In the same approximation the fr energy of a solution with a face-centered cubic lattice has been developed into a seri of powers of $\varepsilon/\kappa T$.

In the pair interaction model, in which interaction in all coordination spheres w taken into account, an expression for a ternary solid solution with small concentratio of two components has been obtained.

---

# ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭФФЕКТ НА КАТОДЕ И НА КАТОДНУЮ ПОЛЯРИЗАЦИЮ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ ПОРОШКООБРАЗНОГО КАДМИЯ

*Д. Н. Грицан и А. М. Булгакова*

Исследование процесса электроосаждения металлов при помощи термометра-тода [1] или термобатареи [2] показало, что при переходе от компактного электро-итического осадка металла к рыхлому, дисперсному наблюдается локализованное границы раздела катод — раствор выделение тепла, совпадающее со скачкообразным остом катодной поляризации [3]. Выделяемое тепло можно характеризовать разно-ью температур катод — раствор. Максимальное значение этой разности $\Delta t_M$, устана-ливающееся в процессе электроосаждения порошка, хорошо воспроизводится в па-ллельных опытах и является весьма чувствительной и удобной характеристикой оцесса электроосаждения дисперсных осадков металлов. Этой новой характеристи-условно было дано название «температурный эффект».

В предыдущих статьях [1—4] описана методика исследования этого весьма инте-сного явления, представляющего новую важную деталь механизма образования ме-аллических порошков при электролизе, приведены данные, характеризующие зави-имость эффекта от природы осаждаемого металла, природы аниона соли, подвергае-ой электролизу, концентрации электролита, плотности тока, показана связь темпе-атурного эффекта с катодной поляризацией.

Обнаруженный параллелизм между $\Delta t_M$ и катодной поляризацией ожет быть использован для анализа изменений катодного потенциала ри электроосаждении дисперсных осадков металлов, а также при исследо-вании необратимых электродных процессов вообще. Метод измерения ло-ального температурного эффекта, являясь простым и доступным, с успе-ом может служить для изучения влияния тех или иных факторов на поля-изацию. Это особенно важно при электроосаждении металлических поро-ков, где изменения потенциала значительны по своей величине и проте-ают настолько быстро, что не могут быть зафиксированы компенсацион-ым методом.

Известно, что незначительные добавки некоторых веществ, главным об-азом органических, оказывают во многих случаях существенное влияние а процесс электрокристаллизации. Их действие проявляется в увеличении атодной поляризации, а также в изменении структуры и свойств метал-ических осадков. В связи с этим, а также в связи с необходимостью даль-ейшего более детального изучения температурного эффекта, представляло нтерес исследовать влияние поверхностно-активных и высокомолеку-ярных веществ на температурный эффект.

В настоящей работе было исследовано влияние изоамилового и гекси-ового спиртов, α-нафтола, β-нафтола, тимола, дифениламина, ацетофе-она, йодистого тетраметиламмония и желатины на температурный эффект а катоде при электроосаждении порошка кадмия из раствора сульфата адмия.

Измерения $\Delta t_M$ производились на приборе, изображенном на рис. 1. Прибор со-тоит из двух медных тонкостенных запаянных с одного конца трубок, внутрь которых омещены 10 спаев константан — медь: в одну трубку, служащую катодом, — первые паи, в другую, контрольную — вторые. Концы термобатареи подавались на зеркаль-ый гальванометр М-21. Термобатарея калибровалась на разность температур по двум ермометрам Бекмана и позволяла измерять разность температур с точностью до ,005°.

Все применявшиеся в работе вещества подвергались тщательной предварительной ычистке; чистота веществ, применяемых в качестве добавок, проверялась по точкам

плавления и кипения. Желатина приготовлялась из обычной пищевой желатины, очищалась от электролитов по способу Леба [5], затем из нее спиртовым осаждением выделялась высокомолекулярная фракция.

Сравнение температурных эффектов, наблюдаемых при электроосаждении порошкообразного кадмия из 0,1 *M* раствора $CdSO_4$ в присутствии добавок и без них, показало, что поверхностно-активные органические вещества практически не оказывают влияния на температурный эффект из всех исследованных добавок только желатина вызывает увеличение $\Delta t_м$.

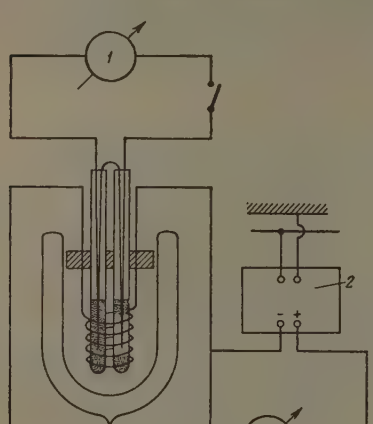



Рис. 1. Прибор с термобатареей: *1* — зеркальный гальванометр; *2* — электронный стабилизатор тока

Одновременно с исследованием температурного эффекта было проведено осциллографическое измерение катодной поляризации. Методика исследования поляризации при помощи осциллографа МПО-2 детально описана в работе [6].

В результате исследования было установлено, что только желатина вызывает заметное увеличение катодной поляризации. Во всех остальных случаях, как и следовало ожидать, учитывая, что температурный эффект и катодная поляризация изменяются симбатно [3], введение добавок не вызывает увеличения катодной поляризации при электроосаждении порошкообразного осадка кадмия.

Это видно из табл. 1, в которой сравниваются значения максимальных отклонений катодного потенциала от его равновесного значения $\Delta\varphi_м = \varphi_{макс} - \varphi_{равн}$, вычисленные из осциллограмм, при электроосаждении порошкообразного кадмия из чистых растворов сульфата кадмия со значениями, полученными, в присутствии изоамилового спирта.

Таблица 1

| Плотность тока, А/*дм*² | $\Delta\varphi_м$, V | |
|---|---|---|
| | $CdSO_4$, 0,1 *M* | $CdSO_4$ 0,1 *M*+ изоамиловый спирт 2% |
| 0,7 | 0 | 0 |
| 2,0 | 0,33 | 0,31 |
| 3,3 | 0,48 | 0,42 |
| 4,9 | 0,72 | 0,78 |
| 6,5 | 0,86 | 0,83 |

Нулевые значения $\Delta\varphi_м$ в таблице 1 при плотности тока 0,7 А/*дм*² указывают на отсутствие максимума на кривой $\Delta\varphi$ — время, так как при этой плотности тока на катоде выделяется плотный осадок.

Отсутствие увеличения $\Delta\varphi_м$ и $\Delta t_м$ в растворе $CdSO_4$, содержащем поверхностно-активные вещества по сравнению с чистым раствором $CdSO_4$, установленное в наших опытах при электроосаждении порошкообразного кадмия, указывает на отсутствие адсорбции поверхностно-активных веществ на катоде.

Наличие адсорбированных слоев органических веществ, тормозящих процесс электроосаждения плотных осадков кадмия, показано в ряде работ [7—9].

При переходе же от плотного к порошкообразному осадку кадмия создаются неблагоприятные условия для адсорбции органических веществ на катоде. Объясняется это, во-первых, тем, что в отличие от компактного осадка электроосаждение порошкообразного кадмия происходит при потенциале, более отрицательном, чем потенциал нулевого заряда кадмия, т. е. при значительном отрицательном заряде поверхности кадмиевого

атода, а наличие электрического поля ионного слоя затрудняет адсорбцию органических молекул.

Во-вторых, при переходе к дисперсному порошкообразному осадку происходит весьма значительное окисление кадмия, вследствие чего сильно меняются адсорбционные свойства поверхности электрода. Как показал И. А. Ребиндер [10], поверхностно-активные пассиваторы хорошо адсорбируются из водных растворов на металлической гидрофобной поверхности и не адсорбируются или лишь весьма слабо адсорбируются на поверхности гидрофильного окисла металла. Различная адсорбируемость

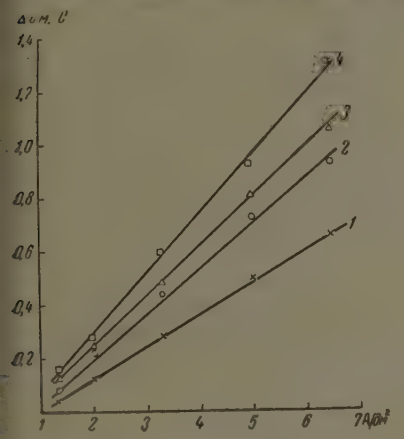



Рис. 2. *1* — 0,1 *M* $CdSO_4$; *2* — 0,1 *M* $CdSO_4$ + 0,05% желатины; *3* — 0,1 *M* $CdSO_4$ + 0,375% желатины; *4* — 0,1 *M* $CdSO_4$ + 0,5% желатины

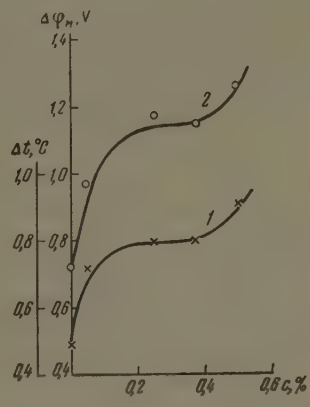



Рис. 3. Изменение *1* — $\Delta t_м$ и *2* — $\Delta\varphi_м$ с концентрацией желатины

поверхностно-активных веществ на металлических окислах и металлах позволяет использовать различные органические вещества в качестве ингибиторов в процессе травления металлов.

Следует также отметить, что локальное повышение температуры на границе катод — раствор, наблюдаемое при электроосаждении порошкообразного металла, также может оказывать отрицательное влияние на адсорбцию органического вещества на катоде.

Исследование влияния желатины на процесс электроосаждения порошкообразных осадков кадмия методом измерения температурного эффекта и катодной поляризации показало, что в этих неблагоприятных для адсорбции условиях происходит заметное увеличение температурного эффекта и катодной поляризации по сравнению с раствором, не содержащим желатины. На рис. 2 представлены данные, показывающие увеличение температурного эффекта в растворе, содержащем желатину, по сравнению с чистым раствором $CdSO_4$, в зависимости от плотности тока и концентрации желатины.

Осциллографическими измерениями было установлено, что возрастание $\Delta t_м$ в присутствии желатины связано с возрастанием $\Delta\varphi_м$. На рис. 3 сопоставлены зависимости $\Delta t_м$ и $\Delta\varphi_м$ от концентрации желатины при одном значении плотности тока.

Как видно из рисунков, желатина, в отличие от остальных исследованных в работе поверхностно-активных добавок, вызывает заметное торможение процесса электроосаждения кадмия, что может быть, по-видимому, объяснено более сильной адсорбируемостью желатины, как вещества высокомолекулярного. Кроме того, молекулы желатины являются электронейтральными только при значении pH раствора, соответствующем ее

изоэлектрической точке. В связи с возможностью возникновения положительных или отрицательных ионов желатины, в зависимости от значения pH раствора, можно ожидать также усиления адсорбируемости желатины при pH < 4,7 вследствие электростатической адсорбции на отрицательно заряженной поверхности катода.

Для проверки этого предположения были поставлены опыты по электроосаждению порошкообразного кадмия из растворов 0,1 *M* $CdSO_4$, содержащих 0,25% желатины при различных значениях pH (табл. 2). Подкисление достигалось прибавлением к раствору $CdSO_4$ 0,01 *N* раствора серной кислоты; раствор с pH = 6,5 готовился на борноборатном буфере. Измерение pH производилось стеклянным электродом. Предварительными опытами было установлено, что прибавляемые количества $H_2SO_4$ и борноборатного буфера не оказывают влияния на $\Delta t_м$ в растворе $CdSO_4$, не содержащем желатины.

Из таблицы видно, что влияние желатины на $\Delta\varphi_м$ и $\Delta t_м$ не зависит от pH раствора, а следовательно, и от наличия в растворе ионов желатины. Отсюда следует, что адсорбция желатины на поверхности кадмиевого катода носит преимущественно молекулярный характер.

Таблица 2

| Плотность тока, А/см² | pH | $\Delta t_м$, °C | $\Delta\varphi_м$, V |
|---|---|---|---|
| 6,5 | 2,4 | 1,16 | 1,20 |
| 6,5 | 4,3 | 1,10 | 1,26 |
| 6,5 | 6,5 | 1,12 | 1,26 |

Это предположение подтверждается также исследованием влияния такой типичной катионной добавки, как йодистый тетраэтиламмоний, присутствие которого не увеличивает $\Delta\varphi_м$ и $\Delta t_м$. Отсутствие электростатической адсорбции органических ионов согласуется с представлениями А. Н. Фрумкина о возможности их вытеснения диполями воды при значительном отрицательном заряде поверхности катода.

Заторможенность катодного процесса разряда ионов при наличии в растворе желатины должна приводить к возрастанию дисперсности порошкообразного осадка кадмия и увеличению его стабильности. Рентгенографическое исследование порошков кадмия, полученных из растворов, содержащих желатину, показало, что они являются высокодисперсными и не содержат окислов. Эти порошки отличаются также своим интенсивно черным цветом.

Тормозящее действие желатины на электродный процесс возрастает с увеличением ее концентрации в растворе (рис. 2). Заметное влияние желатины на $\Delta\varphi_м$ и $\Delta t_м$ обнаруживается уже при малых ее концентрациях (до 0,1%); в пределах 0,1—0,4% $\Delta\varphi_м$ и $\Delta t_м$ почти не меняются, а свыше 0,4% — снова наблюдается резкое возрастание этих величин. По-видимому, адсорбционный механизм влияния желатины наблюдается лишь при относительно небольших ее концентрациях в растворе. Не исключена возможность, что при более высоких концентрациях имеет место иной механизм действия желатины.

Н. А. Изгарышевым с сотрудниками [11] еще в 1917 г. изучено изменение катодной поляризации в присутствии желатины при электроосаждении плотных осадков различных металлов. Исходя из развитых им представлений о природе поляризации, Н. А. Изгарышев полагает, что добавки типа желатины, увеличивающие поляризацию, связывают катионы осаждаемого металла в своеобразные адсорбционные комплексы.

Точка зрения Н. А. Изгарышева об образовании адсорбционных комплексов между ионами металла и желатиной, вызывающих замедление скорости электродного процесса, кажется вполне приемлемой для объяснения возрастания катодной поляризации и температурного эффекта и в случае образования дисперсных осадков.

Повышение поляризации при относительно высоких концентрациях желатины может быть вызвано также увеличением вязкости раствора элек-

олита. Для учета этого фактора мы провели сравнительные опыты по ределению $\Delta t_м$ в растворах $CdSO_4$, содержащих глицерин и сахарозу льших концентрациях, сильно повышающих вязкость раствора (табл. 3).

Таблица 3

| Состав электролита | Вязкость в сантипуазах | $\Delta t_м$ | Внешний вид осадка |
|---|---|---|---|
| 0,1 *M* $CdSO_4$ | 1,0 | 0,46 | Серый порошок |
| 0,1 *M* $CdSO_4$+0,5% желатины | 1,8 | 0,99 | Интенсивно-черный бархатистый |
| 0,1 *M* $CdSO_4$+40% сахарозы | 6,2 | 0,60 | Серый губчатый |
| 0,1 *M* $CdSO_4$+51% глицерина | 6,4 | 0,88 | Темно-серый порошок |

Приведенные значения вязкости растворов сахарозы и глицерина были ты из таблиц [12]. Вязкость желатины определялась нами на вискоетре Гесса.

Результаты опытов показывают, что увеличение вязкости растворов рисутствии желатины не имеет решающего влияния на повышение $\Delta t_м$ $\Delta\varphi_м$. В присутствии сахарозы и глицерина, вызывающих гораздо более чительное увеличение вязкости, температурный эффект ниже, чем рисутствии желатины. Кроме того, сахароза и глицерин оказывают свое ецифическое влияние на температурный эффект и внешний вид полумого осадка.

Не исключена возможность, что такое сильное различие влияния желаы и остальных исследованных в работе поверхностно-активных веществ обусловлено различным механизмом их влияния на катодный проес. Во всяком случае полученные данные подтверждают справедливость верждения, что действие добавок на катодный процесс не является униесальным, а зависит от природы введенного вещества, природы электродго металла и условий электролиза [13—15].

## ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние поверхностно-активных веществ и желатины температурный эффект и катодную поляризацию при электроосаждении рошкообразного кадмия из раствора сульфата кадмия.

2. Установлено, что спирты жирного ряда, тимол, нафтолы, дифенилин, ацетофенон и йодистый тетраэтиламмоний не оказывают влияния температурный эффект и катодную поляризацию. Этот факт объясется тем, что электроосаждение порошкообразного кадмия, в отличие от отного осадка, происходит при высоких значениях поляризации, превыющих потенциал нулевого заряда кадмия, вследствие чего поверхность дмиевого катода приобретает отрицательный заряд, увеличивающийся и дальнейшем росте катодной поляризации. Помимо наличия заряда верхности катода при электроосаждении кадмиевого порошка создася весьма неблагоприятные условия для адсорбции поверхностно-активх веществ на катоде также вследствие значительной окисленности пошка и локального повышения температуры у катода.

3. Повышение $\Delta\varphi_м$ и $\Delta t_м$ в присутствии желатины, зависящее от плотсти тока и концентрации желатины, объяснено лучшей адсорбируетью последней, связанной, по-видимому, с ее высокомолекулярной приой. Не исключена также возможность, что торможение катодного проса в присутствии желатины происходит в результате образования адбционных поликоллоидных комплексов Н. А. Изгарышева.

4. Показано, что увеличение вязкости раствора электролита не ляется решающим фактором, обусловливающим возрастание $\Delta\varphi_M$ и в присутствии желатины.

5. Показана возможность использования температурного эффекта катоде для характеристики влияния добавок на катодную поляриза при электроосаждении металлических порошков.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила
12.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Грицан и А. М. Булгакова, Журн. физ. химии, 28, 258, 1
Д. Н. Грицан, А. М. Булгакова и Г. А. Золотарева, Ж
физ. химии, 28, 337, 1954.
2. Д. Н. Грицан и А. М. Булгакова ДАН, 100, 1111, 1955; Д. Н. Г
цан, А. М. Булгакова и Н. Н. Багров, Журн. физ. химии,
345, 1955.
3. Д. Н. Грицан и А. М. Булгакова, Журн. физ. химии, 29, 450, 1
4. Д. Н. Грицан и А. М. Булгакова, Журн. физ. химии, 29, 649, 1
5. Ж. Леб, Белки и теория коллоидных явлений, Гизлегпром, М., 1933, стр. 5
6. Д. Н. Грицан, Д. С. Шун, Б. М. Булгаков, и А. М. Бул
кова, Тр. НИИ химии и хим. ф-та ХГУ, 14, 69, 1956.
7. А. Н. Фрумкин, Вестн. Моск. ун-та, сер. физ.-мат. и естеств. наук, N
1952; А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и Б. Н.
банов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
8. М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова, ДАН, 62, 97, 1948; Журн. физ.
мии, 23, 209, 1949; М. А. Лошкарев, А. Кривцови А. А. Крюко
Журн. физ. химии, 23, 221, 1949; В. Сотникова и М. А. Лошкар
Журн. общ. химии, 20, 755, 1950.
9. H. Fischer, Zs. Elektrochem., 49, 342, 1943.
10. П. А. Ребиндер и К. П. Ребиндер, Журн. физ. химии, 1, 175, 19
П. А. Ребиндер, Л. Лагуткина и Е. К. Венстрем. Zs. ph
Chem. (A), 146, 63, 1930.
11. Н. А. Изгарышев и П. С. Титов, ЖРФ-ХО, 49, 573, 1917; 50, 2
1920; Н. А. Изгарышев, ЖРФ-ХО, 50, 225, 1920; Koll. Beih., 14, 25, 192
12. Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabl., Dr. Erg. I, стр. 171.
13. В. И. Лайнер и Н. Т. Кудрявцев, Основы гальваностегии, Металл
гиздат, М., 1953, ч. 1.
14. В. В. Михайлов, Успехи химии, 20, 194, 1951.
15. Л. И. Антропов и С. Я. Попов, Журн. прикл. химии, 27, 55, 19

---

## THE INFLUENCE OF CERTAIN SUBSTANCES ADDED TO ELECTROLYTE ON THE CATHODE TEMPERATURE EFFECT AND POLARIZATION IN THE CASE OF ELECTRODEPOSITION OF CADMIUM POWDER

***D. N. Gritsian* and *A. M. Bulgakova* (*Kharkov*)**

Summary

The «temperature effect» at the cathode, previously discovered and investigated the authors, has been used by them to characterize the influence which substances ad to the electrolyte may produce on the cathode polarization when cadmium is electro posited in the form of powder.

Surface-active substances and gelatin were added to a cadmium sulphate solut used as electrolyte and cadmium was deposited out of it as a powder; considered was influence of these additions on the values of the temperature effect $\Delta t_M$ and on the ma mum deviations of the cathode potential $\Delta\varphi_M$ from the equilibrium value.

The gelatin, unlike the other organic substances investigated, increases both $\Delta$ and $\Delta t_M$. This is due to its high-molecular nature, which favours its adsorption by cathode even when the surface of the cathode has a negative charge, whereas the adso tion of surface-active substances will hardly take place under these conditions. It also possible that the inhibition of the cathodic process in the presence of gelatin is to the formation of Izgaryshev's ion-colloidal adsorption complexes.

---

# СИММЕТРИЯ МОЛЕКУЛ

## I. ОБ ОДНОЙ ОБЩЕЙ СТЕРЕОХИМИЧЕСКОЙ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

*О. М. Полторак*

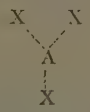
Конфигурация не очень сложной молекулы $A_m(X_i)_l$ может быть опре-
тена однозначно, если известно строение всех ее частей $A(X_i)_n$, где
– многовалентный атом, а $X_i$ — заместители. В связи с этим, при
учении стереохимических закономерностей часто можно ограничить-
анализом возможных конфигураций $A(X_i)_n$. Для простоты рассмот-
м сначала молекулы (или их части) $AX_n$, построенные из одинаковых
местителей X. В дальнейшем мы отбросим это ограничивающее ус-
зие.

Если рассматривать пространственное расположение атомов около цент-
льного атома A в молекуле или ее части $AX_n$, то очевидно, что для
ехатомных систем $AX_2$ может иметь место линейное

X . . . A . . . X

и угловое расположение атомов

Для четырехатомных систем $AX_3$ — плоское треугольное, с атомом
в центре,



и пирамидальное строение

атомом A, расположенным в вершине пирамиды.

Пятиатомные системы могут иметь тетраэдрическую систему валент-
ых связей, при которой атом A расположен в центре тетраэдра, или
оскую квадратную структуру

Для $AX_6$ характерна октаэдрическая конфигурация и т. п.

Во всех этих схемах пунктирная черточка может соответствовать про-
ой, кратной или координационной связи.

Обратим внимание на одну особенность, очень существенную для даль-
йшего анализа. Для конфигурации $AX_n$ при $n < 5$ (т. е. для огромного
льшинства молекул), при каждом значении $n$ возможно два общих типа

конфигураций, различающихся симметрией. С одной стороны, это кон гурации, которые мы условно отнесем к классу высшей симметрии — нейная (при $n = 2$), плоская треугольная (при $n = 3$), тетраэдричес (при $n = 4$), а с другой — «менее симметричные» — угловая (для $n = 2$), рамидальная ($n = 3$) и квадратная ($n = 4$). Поэтому задачу определе конфигурации сложной молекулы можно свести к решению структур альтернативы для конфигураций ее частей: линейное или угловое ст ние для $AX_2$, плоское или пирамидальное для $AX_3$ и т. п.

Для большей общности анализа перейдем к рассмотрению лекул или их частей $A(X_i)_n$, содержащих различные заместители $X_i$ атоме A. В этом случае валентные углы могут отклониться от сво «канонических» значений, соответствующих идеально симметричным стр турам, но при этом вполне четко сохраняется общий облик молекулы ( пример, плоский треугольный, пирамидальный и т. д.). Учитывая так тот факт, что при замене заместителями одинаковой валентности не про ходит переходов от одного типа структуры к другому (например, если вестно, что молекула $NH_3$ пирамидальна, то пирамидальны и любые NXY где X, Y, Z — одновалентные атомы или радикалы), нам кажется лесообразным сохранить общее разделение на два типа структур, да несмотря на то, что в строгом смысле этого слова здесь уже нельзя го рить о молекулах высшего и низшего типа симметрии (например, квадр ный ион $CuCl_4^{2-}$ более «симметричен», чем тетраэдрическая молеку CClFBrJ). Более точно можно говорить о двух типах симметрии систем лентных связей* для атомов A, отнеся к первому типу симметрии лин ные, плоские треугольные и тетраэдрические конфигурации, а к другому угловые, пирамидальные и плоские квадратные. Представление о симм рии здесь следует обобщить так, чтобы к одному классу относить не толь идеально симметричные структуры, но и полученные из них путем мал деформаций. В качестве критерия «малости» деформации можно прин следующее условие: малые деформации никогда не должны менять т симметрии молекулы (в упомянутом выше смысле этого слова). Наприм для плоских молекул допустимы деформации валентных углов, не на шающие их компланарности, и т. д.

Не абсолютная определенность упомянутых выше двух типов симм рии при общем рассмотрении конфигураций молекул вполне естествен Трудно ожидать, чтобы все многообразие конфигураций реальных мо кул можно было отобразить, отнеся их к ряду классов идеально симметр ных структур. Поэтому введение в стереохимии двух общих типов с метрии молекул, как типов предельных, нам представляется достаточ естественным и закономерным.

Сразу возникает вопрос: в каких случаях осуществляются «высший «низший» типы симметрии молекулярных структур, и нельзя ли их предс зать, не прибегая к прямым экспериментам? Ответ может быть най либо при помощи теоретических расчетов направленных валентност либо путем использования основанных на анализе опытного матери стереохимических закономерностей, т. е. путем заключений «по аналог В последнем случае, к которому мы здесь и обратимся, следует устано принцип, согласно которому молекулы принимаются за аналогичные строению. Это и явится предметом нашего рассмотрения.

В стереохимических работах (см., например, [1—4]) обычно использу два принципа классификации — рассмотрение молекулярных струк $A(X_i)_n$ «по группам периодической системы» для центрального атома или по координационному числу атома A, с учетом размера атомов и радикалов, с ним связанных.

---

* Понимая под этим лишь то, что концы «валентных черточек» определяют с ние по времени значения координат ядер заместителей, а «симметрия» опред как степень равномерности заполнения пространства вокруг атома A заместителями

В. М. Татевский и Ю. А. Пентин [4] впервые, на достаточно полно обранном материале, частично использованном здесь, показали, что группам периодической системы имеет место следующая, давно подозреваемая закономерность: молекулы обладают одинаковой конфигурацией, если они отличаются друг от друга только взаимной заменой атомов одной подгруппы периодической системы. Однако нас здесь интересует ее общая постановка вопроса.

Представление об аналогичности типа и закономерности изменения свойств атомов или молекул, расположенных по группам периодической системы, в настоящее время является центральной идеей большинства классификационных схем химии. Оно оправдывается и здесь, но в качестве общего принципа стереохимической классификации не является достаточно широким и в такой простой форме не дает ответа на основной интересующий нас вопрос: когда осуществляются «высший» или «низший» типы симметрии молекул, так как строение молекулы или ее части $A(X_i)_n$ в общем случае определяется не только номером группы периодической системы для элемента A и его координационным числом $n$, но и кратностью соответствующих связей. Например, при $n = 3$ пирамидальное строение характерно для

$$NH_3, PCl_3, PO_3^{3-} \ldots,$$

плоское строение для

$$NO_3^-, R - NO_2 \ldots$$

и $n = 2$ угловая система валентных связей характерна для

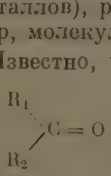
$$NO_2^-, ClNO, HNCO \ldots,$$

вместе с тем линейной конфигурацией обладают

$$NNO, N_3^-, R - NC.$$

ли же в стереохимических классификациях указывать не только группу периодической системе для элемента A и число $n$, но и кратности связей, считая аналогичными по строению только молекулы с однотипными структурными формулами при центральных атомах $A_i$ из одной группы, т. е. с идентичными валентными состояниями A, то предсказания структур, сделанные на основе такой систематики, в наше время являются почти очевидными. Если, например, известно, что система валентных связей в ионах $SO_4^{2-}$ и $SeO_4^{2-}$ является тетраэдрической, то без всякого опасения ошибиться можно утверждать, что такой же она будет и для $TeO_4^{2-}$. Большее значение могла бы иметь проверенная на опытном материале стереохимическая систематика, которая в том же случае позволяет предсказать тетраэдричность $TeO_4^{2-}$, даже если строение $SO_4^{2-}$ и $SeO_4^{2-}$ неизвестно.

Предварительно отметим, что геометрические представления, при всей своей полезности, также не могут составить единственных основ рациональной стереохимической классификации, так как всегда основная стереохимическая альтернатива: симметричность или несимметричность строения молекул (в отличие от кристаллов), решается не на основе геометрических представлений. Например, молекула $SO_3$ имеет плоское строение, но $SO_3^{2-}$ — пирамидальное. Известно, что кетоны



имеют плоскую систему связей

$$>C=$$

и оптически неактивны, а сульфоокиси

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>S=O$$

разлагаются на оптические антиподы и имеют пирамидальную систе связей

$$>S=O.$$

Также известно, что комплексный ион $CuCl_4^{2-}$ имеет квадратную структу а близкая по размеру центрального атома молекула $GeCl_4$ — тетраэд ческую. При этом различие структур не связано с наличием зарядов. Н пример, тетраэдрическое строение характерно как для молекул (CC $TiCl_4$, $POCl_3$, $SO_2F_2$ и т. п.), так и для ионов ($BF_4^-$, $NH_4^+$, $SO_4^{2-}$, $ClO_4^-$, PC и т. п.). Все эти примеры, число которых, при желании, можно значитель увеличить, говорят о том, что рациональная стереохимическая системат ка должна синтезировать геометрические представления с общими при ципами классификаций на основе периодического закона.

При анализе данных по конфигурациям различных молекул обраща на себя внимание следующая простая закономерность. Если рассматрива молекулы или ионы $A(X_i)_n$, в которых A : Ag, Au... одновалентны, Zn, двухвалентны B, Al... трехвалентны, C, Si... четырехвалентны, N, P... п тивалентны, а S, Cr... шестивалентны, то легко заметить, что в этом случ при любом значении $n$ никогда не осуществляются обе из возможн конфигураций, а всегда лишь одна из них, и притом соответствующая «вы шему» типу симметрии. Молекулы $AX_2$ всегда линейны, например,

$$[Ag(CN)_2],\ ZnCl_2,\ BO_2^-,\ CO_2,\ N_2O,$$

но никогда не встречаются угловые конфигурации. Молекулы или ио $AX_3$ : $BF_3$, $CO_3^{2-}$, $NO_3^-$, $SO_3$ всегда имеют плоскую треугольную стру туру и никогда не встречаются пирамидальные конфигурации. Молекул или ионы

$$AX_4^-,\ [Cu(CN)_4]^{3-},\ [Zn(CN)_4]^{2-},\ BF_4,\ CCl_4,\ NH_4^+,\ SO_4^{2-},\ ClO_4^-$$

имеют тетраэдрическую, а не плоскую квадратную структуру.

С другой стороны, если валентность центрального атома A отлич от номера группы периодической системы для элемента A, то, рассматр вая конфигурации молекул, содержащих не шестивалентную серу, пятивалентный азот и т. д., можно заметить, что здесь также из двух т пов конфигураций, возможных при каждом $n$, всегда осуществляет лишь одна, и притом соответствующая «низшему» типу симметрии мол кулярных структур, и никогда не наблюдаются конфигурации «высше типа симметрии. Угловое строение имеют

$$NO_2,\ SO_2,\ H_2O,$$

пирамидальное строение характерно для

$$NH_3,\ SO_3^{2-},\ ClO_3^-,$$

а плоские квадратные конфигурации присущи соединениям двухвален ной меди, трехвалентного золота и многочисленным комплексным соед нениям платины, палладия, кобальта и др. при четырех аддендах.

Этим с одной стороны, дается решение структурной альтернативы, с другой — оправдывается введение двух общих типов симметрии молеку

Таблица 1

**Строение молекул первого класса симметрии (высший тип симметрии—при валентности центрального атома А молекулы $AX_n$, равной номеру группы периодической системы для элемента А)**

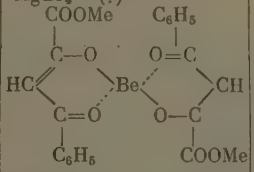
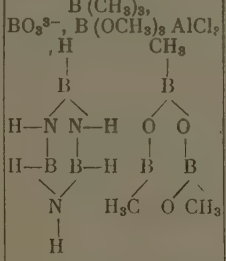
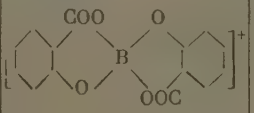
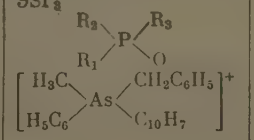
| № группы элемента А | Конфигурация молекулы $AX_n$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| | линейная | плоская треугольная | тетраэдрическая | октаэдрическая |
| I группа | $[Ag(CN)_2]^-$<br>$[Ag(NH_3)_2]^+$ | $[CuCl_3]^{2-}$ | $[Cu(CN)_4]^{3-}$<br>$[Ag(S{=}C(NH_2)(CH_3))_4]^+$ | — |
| II группа | $ZnГ_2$<br>$CdГ_2$<br>$HgГ_2$ (Г—галоид) | — | $[Me(CN)_4]^{2-}$ (Me=Zn, Cd, Hg)<br>$MgBr_4^{2-}$ (?)<br>  | — |
| III группа | $BO_3^-$<br>$Tl(CH_3)_2^+$ | $BГ_3$ (Г—галоид),<br>$B(CH_3)_3$,<br>$BO_3^{3-}$, $B(OCH_3)_3$ $AlCl_3$,<br>  | $BF_4^-$<br>бороводороды $B_2H_6$, $B_4H_{10}$ . . . . . .<br>  | $MeГ_6^{3-}$<br>(Me=Al, Te, Sc)<br>$[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$ |
| IV группа | $CO_2$, COS, $C_2O_3$<br>HCN, ClCN,<br>$(CN)_2$ молекулы, содержащие группировку<br>$=C=$, $-C'\equiv$ | $COCl_2$, $H_2CO$, $CO_3^{2-}$ молекулы, содержащие группировку<br>$>C=$ | $SiH_4$, $MeГ_4$ (Me=Ge, Ti, Sn, Zr, Th)<br>молекулы, содержащие группировку<br>$>C<$ | $SiF_6^{2-}$,<br>$MeГ_6^{2-}$ (Me=Ti, Zr, Sn, Pb)<br>$[Sn(OH)_6]^{2-}$ |
| V группа | $N{\equiv}N{=}O$<br>$N_3^+$<br>$R_1>C{=}N{\equiv}N$<br>$R_2$ | $NO_3^-$, нитросоединения<br>$R{-}NO_2$<br>$O{-}N{<}^{O}_{O}$<br>F | $ЭH_4^+$ (Э=N, P, As)<br>$ЭO_4^{3-}$ (Э=P, As, V)<br>$ЭOГ_3$ (Г=Cl, F, Br)<br>(Э=P, V)<br>$ЭSГ_3$<br>  | $[NbOF_5]^{2-}$<br>$SbCl_6$ |

Таблица 1 (*продолжени*

| № группы элемента А | Конфигурация молекулы $AX_n$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| | линейная | плоская треугольная | тетраэдрическая | октаэдри ская |
| VI группа | — | $SO_3$ | $ЭO_4^{2-}$(Э=S, Se, Te, Cr, Mo, W) $ЭO_2Г_2$ (Э=S, Cr, Mo) (Г=Cl, Br, F) | $SГ_6$, $[MoO_3F_3$ Cr (CO W (CO $[FeO_6]^9$ |
| VII группа | — | — | $ClO_4^-$, $JO_4^-$, $MnO_4^-$ | - |
| VIII группа | — | — | $OsO_4$ | — |

Естественно, что установленная закономерность может иметь познавате ное значение, если только она соблюдается достаточно строго, а не от жает особенности случайного набора фактов. В табл. 1 и 2 приведены д ные по строению основных типов изученных в настоящее время молек (опущены тривиальные аналоги строения), причем они расположены порядке, соответствующем указанной выше закономерности. Рассмот ние их показывает, что отмеченная здесь правильность хорошо собл дается для самых различных соединений. Среди большого числа молеку не упомянутых в табл. 1 и 2, мы также не нашли явных исключений из у занного выше правила. Отсюда можно сделать вывод, что основным при ципом стереохимической систематики, определяющим тип симметрии м лекулярных конфигураций, может явиться принцип соответствия вале ности центрального атома А номеру группы периодической системы д элемента А. Сформулируем эту закономерность.

Если валентность $V_A$ центрального атома А в молекуле или ее час $A(X_i)_n$ равна номеру $N_A$ группы периодической системы для элемента то независимо от полярности или кратности связи $A - X_i$, заря центрального атома А или его заместителей $X_i$, осуществляют только конфигурации «высшего» типа симметрии системы — линейн (для $AX_2$), плоская треугольная (для $AX_3$), тетраэдрическая (д $AX_4$), тригонально-дипирамидальная (для $AX_5$) или октаэдрическ (для $AX_6$), и не могут осуществляться конфигурации «низшего» типа си метрии — угловая, пирамидальная или квадратная, характерные д молекул, в которых центральные атомы имеют валентность, отличную номера группы для элемента А ($V_A \neq N_A$). При шести и большем чис заместителей осуществляются одинаковые конфигурации — октаэдри ская, кубическая и т. п. Эта закономерность определяет общий облик мо кулы и для произвольных молекул не дает точных значений углов, т как в соответствии с развитыми выше представлениями относительно об щенных типов симметрии молекулярных структур, при нашем рассм рении мы объединяем идеально симметричные структуры, со структурам полученными из них путем «малых» деформаций (см. выше).

Итак, в рамках стереохимических систем классификаций мы теп можем однозначно решить вопрос об определении общего облика моле лярной структуры, если известна валентность входящих в молекулу а мов. Разделение на два стереохимически различных класса легко поз ляет сформулировать условие «аналогичности» молекулярных структ Аналогичными по строению являются молекулы одного класса ($V_A =$ или $V_A \neq N_A$) при равном координационном числе, независимо от хи

Таблица 2

...ение молекул второго класса симметрии (Низший тип симметрии — при ...ентности атома A молекулы $AX_n$, отличной от номера группы периодической системы для элемента A)

| № группы элемента | Конфигурация молекулы $AX_n$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| | угловая | пирамидальная | квадратная плоская | октаэдрическая |
| I группа | — | — | $CuCl_4^{2-}$, $AuBr_4^-$ | — |
| IV группа | $CH_2$ (?) | $CH_3$ (?) | — | $TiCl_6^{3-}$ |
| V группа | диазосоединения $Ar-N\diagdown\!\!\diagdown N\diagdown X$<br>гидразоны $>C=N\diagdown N-R$, $H$<br>иминосоединения $>C=N\diagdown Cl$<br>оксимы $>C=N\diagdown OH$ | $NH_3$, . . .<br>$NH_xR_y$ ($x+y=3$)<br>$PГ_3$ . . . (Г—галоид)<br>$PO_3^{3-}$ . . .<br>$SbO_3^{3-}$ . . . | — | $VF_6^{3-}$ |
| VI группа | $NO_2$, ClNO, HNCO,<br>$S\diagdown\!\!\diagdown O$, $O\diagdown O$, $H\diagdown H$<br>$O\diagdown F$, $F$, $S\diagdown H$, $H$<br>$O\diagdown CH_3$, $CH_3$, $S\diagdown Cl$, $Cl$ | сульфоокиси $R_1\diagdown S=O\diagdown R_2$<br>сульфонимины и их Se- и Te-аналоги $R_1\diagdown S=N\diagdown SO_2Ar$, $R_2$<br>$SOCl_2$, $SO_3^{2-}$ | — | $CrГ_6^{3-}$ (Г—галоген)<br>$SeF_6^{2-}$<br>$FeCl_6^{2-}$ |
| VII группа | $ClO_2$ | $ClO_3^-$<br>$BrO_3^-$ | — | $MnF_6^{2-}$ |
| VIII группа | — | $FeCl_3$ (?) | многочисленные компл. соединения Pt, Pd, Co с 4 аддендами | многочисленные компл. соединения Pt, Pd, Co с 6 аддендами |

...ской природы элемента A или аддендов $X_i$. Несмотря на некоторую ...обычность рядов «аналогичных» по структуре молекул, например,

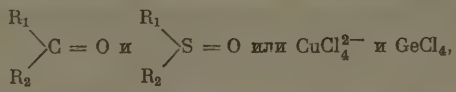
$$[Ag(NH_3)_2]^+, HgCl_2, BO_2^-, CO_2, NNO$$

...ли

$$[Cu(CN)_4]^{3-}, [Hg(CN)_4]^{2-}, BF_4^-, SnCl_4, POF_3, CrOF^-,$$

...одобные сопоставления являются вполне возможными и даже наиболее ...щими, тогда как аналогии, основанные только на сходстве структурных

формул или координационных чисел, как, например, приведенные выш



в действительности только затрудняют изучение стереохимии, и не являя аналогиями, должны быть отброшены, так как при сходстве структурны формул эти молекулы имеют совершенно различную структуру. В прив денных выше примерах шестивалентная сера и четырехвалентный углер или германий образуют молекулы «высшего» типа симметрии, тогда ка четырехвалентная сера и двухвалентная медь —«низшего».

Отметим, что в табл. 1 и 2 опущены столбцы, соответствующие ти $A(X_i)_5$. Координационное число 5 вообще мало характерно, но имеющие немногочисленные данные для молекул «высшей» симметрии вполне с гласуются с упомянутой закономерностью. Наиболее симметричной сист мой валентных связей для $A(X_i)_5$ является тригонально-дипирамидальна с атомом А в центре. Она в действительности и осуществляется для PCl $NbCl_5$, $SbCl_5$, $TaCl_5$ и смешанных галогенидов.

В табл. 1 в качестве тетраэдрического иона приведен $MgBr_4^{2-}$, которы в [3] упомянут как квадратный. Последнее мы считаем маловероятны и полагаем, что более точное исследование должно установить тетраэдри ность строения $MgBr_4^{2-}$.

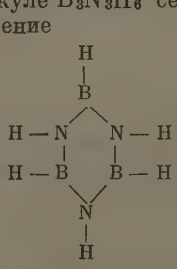
Помимо естественного и почти автоматического использования уст новленной здесь закономерности для предвидения структур неизученны молекул, ею можно воспользоваться и для суждений о структуре радик лов, для которых всегда соблюдается условие

$$V_A < N_A,$$

так что они всегда должны принадлежать к типу структур «низшей» си метрии. Действительно, для радикала $CH_2$ можно ожидать угловой стру туры (двухвалентный углерод)

Согласно данным ряда авторов [5, 6], валентный угол в $CH_2$: не дост гает 180°. О структуре радикала $CH_3$, который, согласно закономерн сти, должен иметь пирамидальное строение, характерное для тре валентного углерода при трех заместителях, данные противоречив В некоторых работах [7] принимается плоская треугольная структур тогда как по расчетным данным [8] он может быть и пирамидальным и пло ким (найдено два минимума потенциальной энергии). Мы полагаем, ч радикал $CH_3$ должен иметь пирамидальное строение.

Отметим также, что молекуле $B_3N_3H_6$ сейчас приписывается (см., н пример, [19]) плоское строение



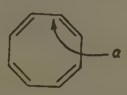
Однако, согласно установленной здесь закономерности, система связ

яется пирамидальной, и, следовательно, три атома водорода, связан- с атомами азота, не должны лежать в плоскости остальной части мо- улы. В связи с этим следует ожидать, что молекулы $B_3N_3H_6$ или $B_3N_6R_6$ ут существовать в двух стереоизомерных формах:

Одним из интересных вопросов стереохимии является вопрос о «напря- нности» циклических молекул. Установленная закономерность может ть использована и с этой целью. Например, бензол, имеющий структуру авильного шестиугольника, без напряжений может быть построен из оских группировок с углом $\alpha=120°$.

$$>C=,$$

рактерных для четырехвалентного углерода при трех заместителях. угую картину можно ожидать для циклооктатетраена




В случае его плоского строения угол $\alpha$ должен увеличиться от 120° до °, что соответствует значительным «напряжениям». В действительности ществляется неплоская структура. В связи с этим для $C_8H_8$ следует ожи- ть более ненасыщенных свойств, чем для $C_6H_6$. Опыт подтверждает эти воды.

В заключение отметим, что весь приведенный выше анализ относился троению отдельных молекул, а не к элементам структуры твердых тел. и образовании последних могут происходить, и в действительности гда происходят, весьма значительные изменения структуры.

Отметим также, что предложенная здесь закономерность, как и вся- стереохимическая система классификации, позволяет ответить на рос: как построена молекула, но не отвечает, почему она так построена. вопросы являются самостоятельными или во всяком случае — могут сматриваться независимо.

## ВЫВОДЫ

На основании рассмотрения экспериментального материала по оению молекул сформулирована стереохимическая закономерность, воляющая предвидеть общий облик произвольной молекулы по кон- урациям ее частей $A(X_i)_n$, которые определены однозначно, если из- тна валентность атома А. Эта закономерность состоит в следующем.

Если валентность центрального атома А в молекуле или ее части $A(X_i)_n$ на номеру группы периодической системы для элемента А, то осущест- ются только структуры «высшего» типа симметрии — линейная для $_2$, плоская треугольная для $AX_3$, тетраэдрическая для $AX_4$ и никогда осуществляются конфигурации «низшего» типа — угловая для $AX_2$, рамидальная для $AX_3$, плоская квадратная для $AX_4$, характерные ько для молекул, в которых центральный атом А имеет валентность, ичную от номера группы периодической системы для элемента А. При наличии различных заместителей у атома А общий облик моле- ы сохраняется, но валентные углы могут меняться в пределах значений, приводящих к переходу от одного к другому типу симметрии системы ентных связей.

На основе установленной закономерности предсказано, что радик $CH_3$ должен иметь не плоское, а пирамидальное строение, радикал $CH_2$ нелинейное, а молекула $B_3N_3H_6$ иметь два стереоизомера. В работе раз раны некоторые вопросы стереохимической систематики и развито пр ставление о двух основных типах симметрии молекулярных систем.

Московский
государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
6.IV.1956

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Виттиг, Стереохимия, Госхимиздат, М.—Л., 1939.
2. С. Гольдшмидт, Стереохимия, Госхимиздат, М.—Л., 1940.
3. Н. Ниггли, Стереохимия, ИИЛ, М., 1949.
4. В. М. Татевский и Ю. А. Пентин, Вестн. МГУ, 2, 21, 1955.
5. Ta Jou Wu, Journ. Chem. Phys., 5, 392, 1937.
6. A. D. Walsh, Journ. Chem. Soc., 2260, 1953.
7. Состояние теории химического строения в органической химии, доклад комисс ОХН АН СССР, Изд-во АН СССР, 1954.
8. Nitra, Ochata, Journ. Phys. Soc., Japan, 8, 41, 1953.
9. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, Изд АН СССР, 1955.

---

## THE SYMMETRY OF MOLECULES

### I. ON A GENERAL STEREOCHEMICAL REGULARITY

*O. M. Poltorak (Moscow)*

Summary

By analyzing experimental data on the structure of molecules a law has been rev led by which their configurations can be predicted. If the valency of the central atom in a molecule or in its portion A $(X_i)_n$ is equal to the group number of the element A the periodical table, then only configurations of the «higher» symmetry type are possib viz., a linear one for $AX_2$; plane triangular, for $AX_3$; tetrahedral, for $AX_4$, whereas con gurations of the «lower» symmetry type, viz., an angular one for $AX_2$; pyramidal, $AX_3$: plane quadratic, for $AX_4$ will never occur; these configurations are typical of t molecules in which the central atom A has a valency different from the group numl of element A in the periodical table. On the basis of this law the author has predict that the $CH_3$ radical must be of a pyramidal rather than a plane structure, that the C radical should be non-linear, and that the $B_3N_3H_6$ molecule should exist in two ster isomeric forms. The concept of two main symmetry types of molecular systems has be developed in this paper.

---

# НОВЫЙ ФОТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ В РАННЕЙ СТАДИИ

*И. Л. Ройх*

В настоящее время можно считать окончательно установленным, что процессе окисления металлов на воздухе образуются молекулы $H_2O_2$, торые способны создавать скрытое фотографическое изображение [1—3]. ерекись водорода выделяется как электроотрицательными, так и ектроположительными металлами с различной интенсивностью, обусловенной активностью данного металла и степенью его каталитической спобности разлагать $H_2O_2$. Таким образом на поверхности металла в отнонии $H_2O_2$ происходят, по крайней мере, два процесса: образование $H_2O_2$ ри окислении и частичный распад ее.

Образовавшаяся перекись водорода частично оставляет поверхность еталла и выделяется в воздух; регистрируя ее, можно изучать кинетику роцесса окисления.

Если применять нагревание фотослоя после выдержки [3, 4], удается егистрировать ничтожные количества $H_2O_2$ за сравнительно малые проежутки времени [4, 5], причем для этой цели подбирается соответствуюий материал среди обычных покупных фотопластинок.

Количественный фотографический метод исследования атмосферной оррозии основан на существовании фотометрического интервала характеристической кривой [3, 4, 6] и на явлении взаимозаместимости числа олекул $H_2O_2$ и времени действия их на фотослой, установленного экспементально в нашей лаборатории.

Ранее уже сообщалось о различных методах изучения кинетики тмосферной коррозии металлов при помощи фотопластинки [5, 7, 8]. Фотографические методы разрешают производить исследования в весьма анней стадии окисления, причем самое выполнение опытов занимает равнительно мало времени.

В настоящей работе предлагается фотографический метод исследования тмосферной коррозии в интервале секунд от начала окисления.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Конструкция прибора и выполнение опытов.** Из металла, подлежащего исследованию, изготовляется кольцо определенного профиля, котоое насаживается на валик электродвигателя с постоянным числом оборотов, что обепечивается центробежным регулятором. Испытуемый металл окружен латунным ольцом-столиком, на котором помещается фотопластинка (рис. 1). Последняя прижиается к латунному кольцу при помощи плоской пружины для сохранения постоянного асстояния между испытуемым образцом и фотопластинкой. Подъем и опускание испыуемого металла регулируются простым приспособлением; это дает возможность приизить поверхность образца к эмульсии фотопластинки; расстояние между ними жеательно сделать небольшим с целью увеличения почернения [8].

Зачистка металла производится фрезой, насаженной на валик электродвигателя числом оборотов в минуту, равным 1800. Опилки, получающиеся при зачистке, наравляются в отводную коробку для того, чтобы исключить возможность попадания их на фотопластинку.

Опыт производится следующим образом. Включается электродвигатель, вращаюий образец из испытуемого металла, затем включается электродвигатель фрезы. Фотопластинка помещается на латунном кольце-столике. Расстояние между фотопластинкой и образцом отрегулировано заранее и составляло в наших опытах примерно ,1 *мм*.

После зачистки металлическая поверхность начинает выделять молекулы $H_2O$ попадающие на фотопластинку. На той части фотопластинки, которая находится бл же к фрезе, произойдет наибольшее воздействие; чем дальше металл, движущийс под фотопластинкой, удаляется от фрезы, тем толще становится слой окисла, и соо ветственно уменьшается число молекул $H_2O_2$, выделяющихся из металла. Таким с разом фотопластинка регистрируе кинетику выделения $H_2O_2$ из метал в процессе окисления его на во духе.

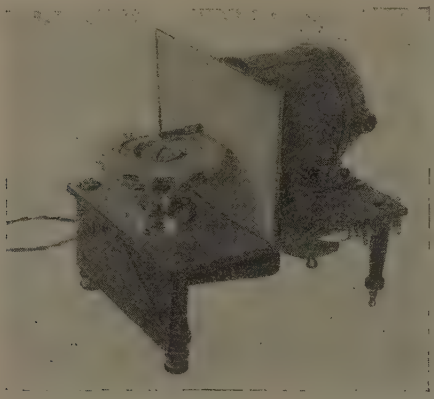


Рис. 1. Вид прибора для исследования кинетики коррозии

Увеличением числа оборотов д стигается уменьшение интерва времени за который снимается кин тика, соответственно уменьшаетс время между окончанием зачистк и началом регистрации.

При воздействии неподвижног свежезачищенного образца на протя жении 8—10 сек., в случае по следующего нагревания фотослоя получается весьма слабое почер нение, находящееся в облас недодержек характеристическо кривой. В нашем опыте образе непрерывно перемещается под фото пластинкой при непрерывной зачи стке, причем под определенны участком эмульсии проходят раз ные участки образца, соответствую щие одному и тому же про межутку времени после зачистки За один оборот, в случае сравнительно большой угловой скорости, не получится достаточного для проявления скрытого изображения, поэтому число оборотов увели чивают. Тем самым можно накопить в фотослое число центров, достаточное для полу чения такого значения оптической плотности, которое находится в фотометрическо интервале характеристической кривой.

В настоящей работе в качестве испытуемого металла применялся маг ний. Образец вырезался из слитка и имел следующий состав: Mg 99,825%; Si 0,014%; Fe 0,040%; Al 0,013%. Один полный оборот совер шался за 26,8 сек. Применялись фотопластинки изоорто, эмульсия № 747, выдержка составляла 15 мин. при температуре порядка 20°C; влажность 75%. После экспозиции фотопластинка помещалась в термостат и нагревалась при 100° C в течение 10 мин.

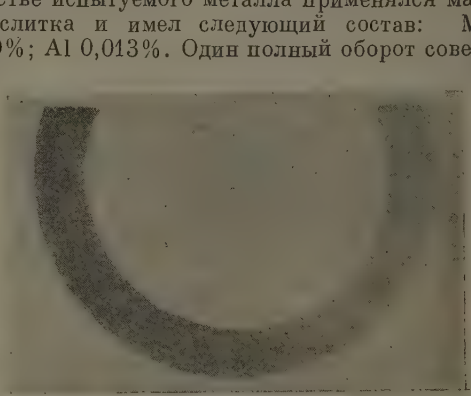


Рис. 2. Изображение процесса коррозии магния на фотопластинке

После обычной обработки на фотопластинке получается изображение, представленное на рис. 2; виден спад почернения, который соответствует росту слоя оксида. Фотометрирование выполнялось при помощи вентильного фотоэлемента, присоединенного к зеркальному гальванометру. Результат усредненных данных из пяти опытов, выполненных в одинаковых условиях, приведен на рис. 3

Пользуясь полученными данными, можно установить характер временно́й зависимости выделения $H_2O_2$ для рассматриваемого интервала. Для этой цели следует воспользоваться характеристической кривой применявшегося фотослоя, в случае действия металла [6]. Получение такой кривой уже описывалось в работе [3]. Из этой кривой мы находим значение коэффициента контрастности.

Линейный участок характеристической кривой отвечает для нашего случая [9] уравнению

$$D = \gamma (\lg nt - \lg n_i t_i), \qquad (1)$$

где $D$ — оптическая плотность; $n$ — число молекул $H_2O_2$, падающих на фотослой; $t$ — время действия; $n_i t_i$ — инерция фотоматериала.

Записав уравнение (1) для двух значений оптической плотности и вычтя из одного другое, найдем

$$D_1 - D_2 = \gamma \lg \frac{n_1 t_1}{n_2 t_2}$$

При $t_1 = t_2$, получим

$$n_1 = n_2 \cdot 10^{(D_1 - D_2)/\gamma}. \qquad (2)$$

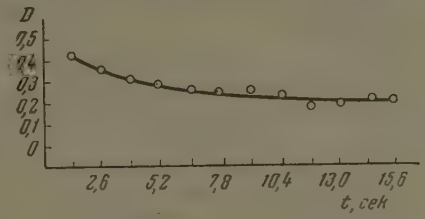



Рис. 3. Изменение скорости коррозии магния во времени. $D$ — оптическая плотность

Выдержка для всех участков образца, соответствующая разным значениям оптической плотности, одна и та же; стало быть, мы можем воспользоваться формулой (2) для вычисления из опытных данных относительного числа частиц $H_2O_2$, отвечающих участкам поверхности образца, отстоящим на различных расстояниях от начала зачистки.

Во всех наших рассуждениях мы исходим из того, что число частиц, попадающих на фотослой, пропорционально числу частиц, выделяющихся с поверхности металла.

О зависимости между числом частиц $H_2O_2$, выделяющихся с поверхности металла, и числом частиц, попадающих на фотослой. Значения оптической плотности, которые мы получаем от металлов, фактически отвечают числу частиц, попадающих на фотослой, между тем как нас интересуют закономерности, связанные с числом частиц, покидающих поверхность металлов. Существование прямой пропорциональной зависимости между числом частиц $H_2O_2$, отрывающихся от поверхности металла, и числом частиц, попадающих на фотослой, не является самоочевидным и требует экспериментального доказательства.

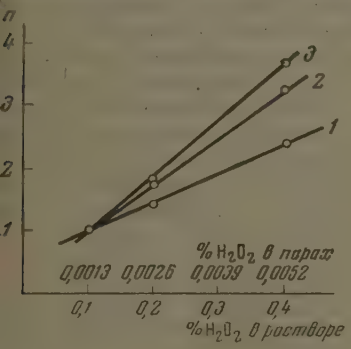



Рис. 4. Зависимость относительного числа частиц от концентрации $H_2O_2$ при времени экспозиции; *1*—2 мин.; *2*—4 мин.; *3*—8 мин.

Для решения этого вопроса необходимо располагать набором различных интенсивностей числа частиц, покидающих поверхность металла либо раствор перекиси водорода.

Были проведены опыты при 21°С с целью получения зависимости почернения фотослоя от концентрации раствора $H_2O_2$. Фотопластинки изоорто, эмульсия № 1047, помещались на расстоянии порядка 2 *мм* от поверхности раствора. Применялись концентрации 0,1; 0,2 и 0,4%. Время экспозиции 2, 4 и 8 мин. После выдержки фотопластинка переносилась в термостат и нагревалась в течение 10 мин. при 100° С. Проявление длилось 2 мин., применялся проявитель Чибисова.

Перевод полученных значений оптической плотности в относительное число частиц производился при помощи уравнения (2). Для указанных

пластинок коэффициент контрастности, полученный из четырех характеристических кривых, равнялся 0,55. Число частиц, соответствующее концентрации 0,1%, принималось за единицу, по уравнению (2) находили значения интенсивности, отвечающие концентрации 0,2 и 0,4% в растворе и соответственно в парах — 0,0013; 0,0026 и 0,0052 при 20°С. Мы исходили из того, что при малых концентрациях перекиси водорода число испаряющихся частиц пропорционально концентрации, т. е. из справедливости закона Рауля; опытные данные показывают, что это положение применительно к малым концентрациям перекиси водорода оправдывается.

Мы видим, что все они выражают линейную зависимость. Хотя линии проведены лишь по трем точкам, но достоверность результата подтверждается тем, что он повторяется трижды для трех различных значений выдержки.

Указанное выше значение коэффициента контрастности при действии паров $H_2O_2$ на фотослой было получено, как уже указывалось из четырех характеристических кривых, которые дали такие результаты; раствор с концентрацией 0,1% — 0,55; 0,2% — 0,56; 0,4% — 0,55; 0,8% — 0,54; среднее — 0,55.

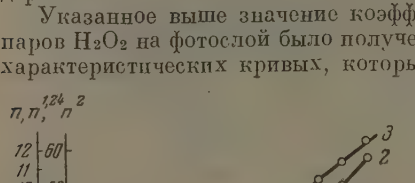



Рис. 5. Изменение во времени относительного числа ($n$) частиц $H_2O_2$, выделяющихся с поверхности металла: 1 — $n/t$; 2 — $n^2/t$; 3 — $n^{1,24}/t$

Временная зависимость выделения $H_2O_2$ при атмосферной коррозии магния в интервале 16 сек. от начала окисления. Пользуясь значениями, которые представлены на рис. 3, можно установить характер временно́й зависимости атмосферной коррозии магния в интервале 16 сек. от начала окисления. Для этой цели следует воспользоваться формулой (2); приняв одно из значений, приведенных на рис. 3, за единицу, находим относительных величинах числа отвечающие коррозии различных участков металла. Результат представлен на рис. 5.

Из рис. 5 видно, что в интервале 16 сек. от начала окисления магния справедлива временна́я зависимость, отвечающая уравнению

$$n^{1,24} = at + b.$$

Если сравнить полученный результат с данными для больших интервалов времени [5], мы увидим, что с приближением к началу окисления показатель степени величины, измеряющей коррозию, приближается к единице.

## ВЫВОДЫ

1. Разработан автоматический фотографический метод с применением непрерывной зачистки, дающий возможность исследовать атмосферную коррозию металлов в интервале нескольких секунд от начала окисления.

2. Показано, что в интервале 16 сек. от начала окисления временна́я зависимость выделения молекул $H_2O_2$ при атмосферной коррозии магния подчиняется уравнению $n^{1,24} = at + b$. Сопоставление этой зависимости с полученными ранее данными для интервала в несколько минут показывает, что показатель степени величины, измеряющей коррозию, с приближением к началу окисления изменяется от 2 к 1.

3. Установлено существование линейной зависимости между числом екул $H_2O_2$, выделяющихся из раствора, и числом молекул, попадаю- с на фотослой, для интервала времени действия 2—8 мин. и концент- ий раствора в пределах 0,1—0,4%. Этот факт, наряду с существованием ометрического интервала характеристической кривой и явлением мозаместимости, служит обоснованием количественного фотографи- кого метода для исследования атмосферной коррозии металлов.

Технологический институт
им. И. В. Сталина
Одесса

Поступила
26.IV.1956

## ЛИТЕРАТУРА

I. Л. Ройх и Д. М. Рафалович, ДАН, 90, 603, 1953.
Л. Л. Ройх, ДАН, 94, 1117, 1954.
И. Л. Ройх, ДАН, 106, 1102, 1956.
И. Л. Ройх, Журн. физ. химии, 30, 954, 1956.
И. Л. Ройх, ДАН, 111, 372, 1956.
И. Л. Ройх, Журн. физ. химии, 26, 1573, 1952.
И. Л. Ройх, ДАН, 63, 119, 1948.
И. Л. Ройх, ДАН, 70, 253, 1950.
И. Л. Ройх и А. И. Щербак, Журн. физ. химии, 26, 1727, 1952.

---

## A NEW PHOTOGRAPHIC METHOD FOR INVESTIGATING THE CORROSION OF METALS IN THE EARLY STAGES

*I. L. Roikh (Odessa)*

Summary

An automatic photographic method employing continuous cleansing has been veloped for studying atmospheric metal corrosion for the time interval up to seconds m the beginning of oxidation.

It has been shown that within a period of 16 seconds after the start of oxidation the ne dependence of $H_2O_2$ evolution may be expressed by the equation $n^{1,21} = kt + a$ comparison of this expression with previous data pertaining to a time of several minutes owed that the exponent of the corrosion measuring quantity (here the number of $H_2O_2$ olecules) on approaching the onset of oxidation changes from 2 to 1.

A linear relationship has been established between the number of $H_2O_2$ molecules olved from the solution and the number impinging on the photo layer for the time riod of 2—8 minutes and for concentrations within the range 0.1—0.4%. This, together th the existence of a photometric region on the characteristic curve, as well as the mu- al coverage effect, serve as basis for a quantitative photographic method for investi- ting the atmospheric corrosion of metals.

---

# МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ И МАКРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ

## II. ПЛОТНОСТЬ ЖИДКИХ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ

*А. Е. Луцкий и Е. М. Обухова*

Плотность смесей ($d_{1,2,\ldots,r}$) изучалась главным образом с целью опр
деления избыточного объема при смешении

$$\Delta v_{\text{см}} = v_{1,2,\ldots,r} - \sum_{k=1}^{r} N_k v_k^0 \quad ($$

($v_{1,2,\ldots,r}$—«молярный» объем смеси, состоящей из $r$ компонентов, $v_k^0$—моля
ный объем чистого $k$-го компонента, $N_k$ — его мольная доля в смес
Предложенные теории избыточного объема не могут удовлетворитель
объяснить его знак и значение у различных смесей.

Химическая теория [1] подвергалась обстоятельной и справедливой крити
[2, 3]. Помимо общих недостатков теории регулярных растворов [3—5], предложен
ею зависимость для $\Delta v_{\text{см}}$, по существу, ничего не объясняет, поскольку связывает
но макрофизическое свойство $\Delta v_{\text{см}}$ с другими, нуждающимися в объяснении, такого
рода свойствами: коэффициентом сжатия $\beta$, энергией смешения $\Delta E_{\text{см}}$. Статистичес
теории [4—6] устанавливают непосредственную связь между значениями макрофи
ческих свойств (в том числе и $\Delta v_{\text{см}}$) и геометрическими параметрами $\gamma$ и $c$ $\gamma$ — ко
фициент упаковки, $c$ — число соседей), и параметрами взаимодействия микрочаст
$r^*$ и $\varepsilon^*$ ($r^*$— равновесное расстояние, $\varepsilon^*$— минимальная потенциальная энер
взаимодействия). В некоторых теориях (конформных растворов [5]), наряду с указ
ными параметрами, фигурируют и макрофизические свойства эталонного вещест
Не касаясь справедливой критики, которой подверглись модели и аппроксимац
этих теорий [5, 7, 8], следует отметить, что сами геометрические параметры и па
метры взаимодействия не являются независимыми переменными и при тех же тер
динамических условиях в конечном счете определяются свойствами микрочастиц
их размером $v_{\text{м}}$, формой ф. поляризуемостью $\alpha$, массой $m$, дипольным моментом
зарядом $z$ и др. Отсутствие данных для зависимости указанных параметров от свой
микрочастиц не только затрудняет правильный выбор систем для проверки тех и
иных статистических теорий смесей [8—10], но и приводит к необходимости расч
значений этих параметров из самих макрофизических свойств компонентов или см
(второго вириального коэффициента, критических свойств, теплоты испарения, Δ
и др. [4,5,9,11]), что делает теорию полуэмпирической.

Можно предложить и другой путь изучения смесей (растворов), а именно, ус
новления непосредственной связи между значениями макрофизических свойств с
сей и свойствами их микрочастиц. Такого рода зависимости, как и в случае инди
дуальных веществ [12], позволяют вскрыть конечную причину различия в значени
свойств смесей, объяснить известные соотношения [13] между значениями различн
макрофизических свойств, дать истинные критерии состояния микрочастиц в сме
Вместе с тем эти зависимости, не вскрывая механизма действия тех или иных свой
микрочастиц на какое-либо свойство смеси, могут служить основой для правильн
выбора систем и отсюда для проверки справедливости тех или иных статистичес
теорий смесей, для установления связи между значениями указанных выше парам
ров и свойств микрочастиц. Применим к плотности бинарных смесей ранее пред
женный эмпирический метод [12, 14] установления такого рода зависимостей.

Влияние различных свойств молекул на плотность нормальных жи
костей при постоянных $P$ и $T$ может быть приближенно выражено [1
зависимостью:

$$(d)_{P,T} = \frac{m\alpha^{0,6}}{v_{\text{м}}^{3/2}} [A + B\mu]$$

и $B$ — функции лишь $P$, $T$ и ф молекул). Рассматривая смесь как индивидуальную жидкость, получим для плотности бинарной смеси

$$(d_{1,2})_{P,T} = \frac{m_{1,2}\alpha_{1,2}^{0,6}}{v_{M_{1,2}}^{3/2}}[A_{1,2} + B_{1,2}\mu_{1,2}] =$$

$$= \frac{[N_1 m_1 + (1-N_1)m_2][N_1\alpha_1 + (1-N_1)\alpha_2]^{0,6}}{[N_1 v_M + (1-N_1)v_{M_2}]^{3/2}}[N_1(A_1' +$$

$$+ B_1'\mu_1) + (1-N_1)(A_2' + B_2'\mu_2)] \qquad (3)$$

, $B_1'$, $A_2'$ и $B_2'$ — измененные при смешении, вследствие различия форме молекул, соответствующие величины чистых компонентов). Из могут быть получены следующие частные зависимости: для отдельных сей:

$$(d_{1,2})_{P,T,\Phi_1=\Phi_2,\alpha_1=\alpha_2,\mu_1=\mu_2,v_{M_1}=v_{M_2},m_1=m_2} = \text{const}; \qquad (4а)$$

$$)_{P,T,\Phi_1=\Phi_2,\alpha_1=\alpha_2,\mu_1=\mu_2,v_{M_1}=v_{M_2}} = \text{const}\,[N_1 m_1 + (1-N_1)m_2] = \text{const}\,M_{1,2}; \qquad (4б)$$

$$d_{1,2})_{P,T,\Phi_1=\Phi_2,\alpha_1=\alpha_2,v_{M_1}=v_{M_2},m_1=m_2} = \text{const}' + \text{const}''[N_1\mu_1 + (1-N_1)\mu_2]; \qquad (4в)$$

$$(d_{1,2})_{P,T,\Phi_1=\Phi_2,\mu_1=\mu_2} = \text{const}\,\frac{[N_1 m_1 + (1-N_1)m_2][N_1\alpha_1 + (1-N_1)\alpha_2]^{0,6}}{[N_1 v_{M_1} + (1-N_1)v_{M_2}]^{3/2}} =$$

$$= \text{const}\,\frac{M_{1,2}R_{D_{1,2}}^{0,6}}{v_{M_{1,2}}^{3/2}} \qquad (4г)$$

рядов смесей с тем же одним из компонентов:

$$(d_{1,2})_{P,T,1,N_1,\Phi_2,\mu_2} = \text{const}\,\frac{M_{1,2}R_{D_{1,2}}^{0,6}}{v_{M_{1,2}}^{3/2}}, \qquad (5а)$$

$$(d_{1,2})_{P,T,1,N_1,\Phi_2,m_2,\alpha_2,v_{M_2}} = \text{const}' + \text{const}''\mu_2; \qquad (5б)$$

$$(d_{1,2})_{P,T,1,N_1,\Phi_2} = \frac{m_{1,2}\alpha_{1,2}^{0,6}}{v_{M_{1,2}}^{3/2}}[\text{const}' + \text{const}''\mu_2] =$$

$$= \frac{M_{1,2}R_{D_{1,2}}^{0,6}}{v_{M_{1,2}}^{3/2}}[\text{const}_1' + \text{const}_1''\mu_2] \qquad (5в)$$

Таблица 1

$(d_{1,2})_{P=1\,atm,\,t}$ бинарных смесей изологов

| °, C | Компонент 1 | $N_2$ | $(d_{1,2})_{P,t}$ — компонент 2 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | н-$C_4H_9$— | | | $C_6H_5$— | | |
| | | | Cl | Br | J | Cl | Br | J |
| 25 | $C_6H_6$ | 0,2 | 0,8739 | 0,9632 | 1,0475 | 0,9239 | 1,0137 | 1,0984 |
| 50 | $C_6H_6$ | 0,2 | 0,8469 | 0,9343 | 1,0168 | 0,8969 | 0,9849 | 1,0682 |
| 25 | $C_6H_6$ | 0,5 | 0,8755 | 1,0863 | 1,2777 | 0,9947 | 1,2064 | 1,3980 |
| 50 | $C_6H_6$ | 0,5 | 0,8482 | 1,0543 | 1,2424 | 0,9676 | 1,1753 | 1,3641 |
| 25 | $(CH_3)_2CO$ | 0,2 | — | — | — | 0,8684 | 0,9729 | 1,0730 |
| 25 | $CHCl_3$ | 0,2 | — | — | — | 1,3873 | 1,4819 | 1,5671 |
| 25 | — | 1,0 | 0,8783 | 1,2652 | 1,5979 | 1,1010 | 1,4885 | 1,8163 |
| 50 | — | 1,0 | 0,8499 | 1,2284 | 1,5563 | 1,0739 | 1,4544 | 1,7782 |

($\alpha_{1,2}$ — заменено на молярную рефракцию $R_{D1,2}$, $m_{1,2}$ — на молекул ный вес $M_{1,2}$).

Для проверки зависимостей (4а) — (5в) были измерены значения при нескольких $N_1$ и $T$ отдельных бинарных смесей, а также бинар смесей, состоящих из бензола, ацетона или хлороформа, в качестве ком нента 1 и членов тех же изологического (табл. 1), гомологического (табл и изопериодического (табл. 3) рядов соединений, а также членов р замещенных состава $C_6H_5X$ (табл. 4). Определение плотности произво лось методом гидростатического взвешивания. Методика измерения, и и очистка веществ, приведена детально в работе [16].

К смесям, удовлетворяющим условиям (4а), приближаются см метамерных эфиров. Так, $d_{1,2}$ смесей $HCOOC_3H_7$-*н* и $CH_3COOC_2H_5$ и $CH_3COOC_3H_7$-*н* и $C_2H_5COOC_2H_5$, по данным Бирона [17], отличается

Таблица

$(d_{1,2})_{P=1\ атм,\ t}$ бинарных смесей *н*-$C_nH_{2n+1}OH$ (2) с $C_6H_6$ (1)

| $N_2$ | $t$, °C | $n$ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 2 | 3 | 4 | 7 | 8 | 9 |
| 0,2 | 25 | 0,8616 | 0,8599 | 0,8578 | 0,8553 | 0,8547 | 0,854 |
| | 50 | 0,8345 | 0,8332 | 0,8318 | 0,8308 | 0,8304 | 0,830 |
| 1,0 | 25 | 0,8005 | 0,8047 | 0,8056 | 0,8194 | 0,8206 | 0,824 |
| | 50 | 0,7780 | 0,7838 | 0,7861 | 0,8016 | 0,8032 | 0,806 |

Таблица

$(d_{1,2})_{P=1\ атм,\ t}$ бинарных смесей изопериодических соединений жирного ряда (2) с бензолом (1)

| $N_2$ | $t$° C | $(C_2H_5)_2O$ | $(C_2H_5)_2NH_2$ | $HCOOC_2H_5$ | $CH_3COOCH_3$ | $CH_3COC_2H_5$ | *н*-$C_4H_9OH$ | $C_2H_5CO$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,2 | 20 | 0,8440 | 0,8391 | 0,8832 | — | 0,8646 | 0,8630 | 0,8961 |
| | 35 | — | 0,8232 | 0,8665 | — | 0,8485 | 0,8474 | 0,8800 |
| 0,5 | 20 | 0,7941 | 0,7847 | 0,8920 | 0,9004 | 0,8430 | 0,8421 | 0,9269 |
| | 35 | — | 0,7691 | 0,8745 | 0,8829 | 0,8271 | 0,8279 | 0,9106 |
| 1,0 | 20 | 0,7138 | 0,7051 | 0,9125 | 0,9325 | 0,8055 | 0,8095 | 0,9934 |
| | 35 | — | 0,6885 | 0,8931 | 0,9124 | 0,7895 | 0,7978 | 0,9770 |

Таблица 4

$(d_{1,2})_{P=1\ атм,\ t}$ бинарных смесей членов изопериодических соединений и замещенных

| Компонент 1 | $N_2$ | $t$°, C | $C_6H_5$— | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $C_2H_5$ | $OCH_3$ | CHO | $CH_2OH$ | OH | $OC_2H_5$ | $NH_2$ | $N(CH_3)_2$ | $CH_2Cl$ | $COOC_2H_5$ | $NO_2$ |
| $C_6H_6$ | 0,2 | 25 | 0,8698 | 0,9007 | 0,9120 | 0,9122 | 0,9148 | 0,8963 | 0,9046 | 0,8935 | 0,9276 | 0,9224 | 0,9 |
| | | 50 | 0,8443 | 0,8750 | 0,8868 | 0,8870 | 0,8889 | 0,8706 | 0,8788 | 0,8691 | 0,9015 | 0,8968 | 0,9 |
| | 0,5 | 25 | 0,8660 | 0,9373 | 0,9649 | 0,9651 | 0,9748 | 0,9248 | 0,9490 | 0,9194 | 0,9984 | 0,9784 | 1,0 |
| | | 50 | 0,8422 | 0,9126 | 0,9413 | 0,9426 | 0,9507 | 0,9002 | 0,9250 | 0,8968 | 0,9734 | 0,9541 | 1,0 |
| | 1,0 | 25 | 0,8624 | 0,9891 | 1,0421 | 1,0401 | — | 0,9614 | 1,0171 | 0,9519 | 1,0943 | 1,0430 | 1,1 |
| | | 50 | 0,8404 | 0,9656 | 1,0199 | 1,0206 | 1,0496 | 0,9378 | 0,9954 | 0,9313 | 1,0700 | 1,0197 | 1,1 |
| $CH_3COCH_3$ | 0,2 | 25 | 0,8082 | — | 0,8555 | 0,8600 | — | 0,8403 | 0,8503 | — | — | 0,8723 | 0,8 |
| $CHCl_3$ | 0,2 | 25 | 1,3061 | — | 1,3766 | 1,3736 | — | 1,3304 | 1,3774 | — | — | 1,3437 | 1,4 |

или $d_2$ лишь на 1—2 единицы в третьем знаке. В случае смесей изотопных соединений (например, $C_6H_6$ и $C_6D_6$), в согласии с (4б), $d_{1,2}$ растет почти линейно с $m_{1,2}$ (отклонение максимум 0,4%) [18].

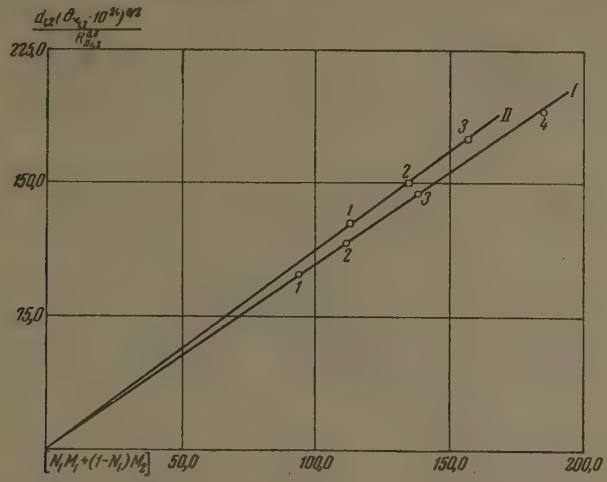



Рис. 1. $\frac{d_{1,2}(v_{M_{1,2}}\cdot 10^{24})^{3/2}}{R^{0,6}_{D_{1,2}}}$ бинарных смесей членов того же ряда изологов I. *1* — *н* - $C_4H_9Cl$ и *2* — *н*-$C_4H_9J$ (25° C); $N_2 = 1 - 0$; *2* — 0,2; *3* — 0,5; *4* — 1,0. II. *1* — $C_6H_5Cl$ и *2* — $C_6H_5Br$ (20°); $N_2 = 1 - 0,0$; *2* — 0,51; *3* — 1,0 [19]

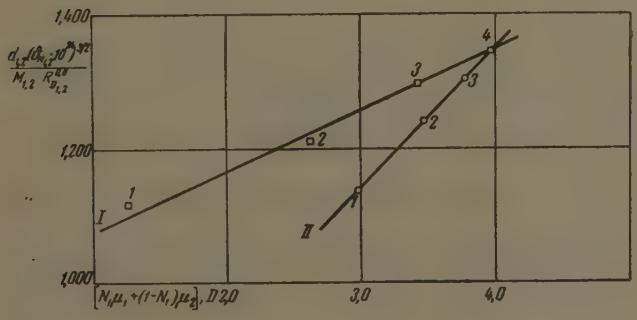



Рис. 2. $\frac{d_{1,2}(v_{M_{1,2}}\cdot 10^{24})^{3/2}}{R^{0,6}_{D_{1,2}} M_{1,2}}$ бинарных смесей членов того же изопериодического ряда (25° C) I. *1* — $C_6H_5OC_2H_5$; *2* — $C_6H_5NO_2$ II. *1* — $C_6H_5COCH_3$; *2* — $C_6H_5NO_2$; $N_1 = 1 - 1,0$; *2* — 0,5; *3* — 0.2; *4* — 0,0

Как следует из рис. 1, у смесей изологов *н*-$C_4H_9Cl$ и *н*-$C_4H_9J$ [16] или $C_6H_5Cl$ и $C_6H_5Br$ [19] $\frac{d_{1,2}v_{M_{1,2}}^{3/2}}{R^{0,6}_{D_{1,2}}}$, в согласии с (4г), изменяется линейно с $[N_1M_1 + (1 - N_1)M_2]$. У смесей изопериодических соединений

(рис. 2) при учете и небольших различий в массе, размере и поляризуемости молекул компонентов, $\frac{d_{1,2}v^{3/2}_{M_{1,2}}}{M_{1,2}R^{0,6}_{D_{1,2}}}$, в согласии с (3) и (4в), изменяется пропорционально $[N_1\mu_1 + (1 - N_1)\mu_2]$. Как следует из рис.

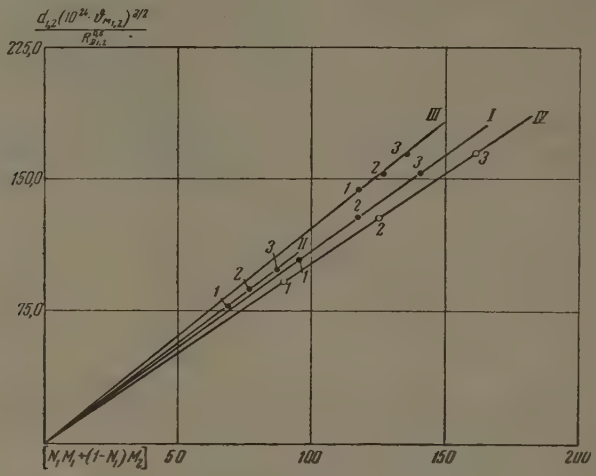



Рис. 3. $\frac{d_{1,2}(v_{M_{1,2}} \cdot 10^{24})^{3/2}}{R^{0,6}_{D_{1,2}}}$ бинарных смесей с членами того же ряда изологов; (25° С $N_2 = 0,5$) *I* — $C_3H_6$ — $C_3H_5Hal$; *II* — $CH_3COCH_3$ — $C_6H_5Hal$; *III* — $CHCl_3$ — $C_6H_5Hal$; *IV* — $C_6H_6$ — *н*-$C_4H_9Hal$ (50° С, $N_2 = 0,8$) Hal = *1* — Cl; *2* — Br; *3* — I

$\frac{d_{1,2}v^{3/2}_{M_{1,2}}}{R^{0,6}_{D_{1,2}}}$ ($v_M$ рассчитывалось на основании данных для ковалентных и ван-дер-ваальсовских радиусов связанных атомов [20]) смесей членов того же ряда изологов (соединений с почти теми же $\phi_2$ и $\mu_2$) в качестве компонента 2, в согласии с (5а), растет линейно с $M_{1,2}$. Это подтверждается $\left(\frac{d_{1,2}v^{3/2}_{M_{1,2}}}{R^{0,6}_{D_{1,2}}M_{1,2}} = \text{const}\right)$ и литературными данными для других такого рода смесей (рис. 4) при иных $N_1$ и $T$ и компонентов 1 [21]. Для бинарных смесей членов различных гомологических рядов (спиртов, углеводородов [22], обладающих равными $\phi_2$ и $\mu_2$ молекул, с $M_{1,2}$ также линейно изменяется значение $\frac{d_{1,2}v^{3/2}_{M_{1,2}}}{R^{0,6}_{D_{1,2}}}$ (рис. 5).

Влияние дипольного момента (полярности) молекул на свойства смесей не удавалось вскрыть главным образом вследствие неучета различия в других свойствах молекул [2,3, 23]. Как следует из рис. 6, в ряду бинарных смесей членов того же изопериодического ряда, молекулы которых различаются заметно лишь дипольным моментом, $d_{1,2}$ в согласии с (5б) с достаточным приближением изменяется пропорционально $\mu_2$ [24]. Резко не подчиняются этой зависимости лишь сложные эфиры (в ряду жирных соединений) и члены ряда с ОН- и СООН-группами. Для бинарных смесей с членами ряда замещенных в качестве компонентов 2, поскольку их молекулы заметно различаются всеми свойствами молекул,

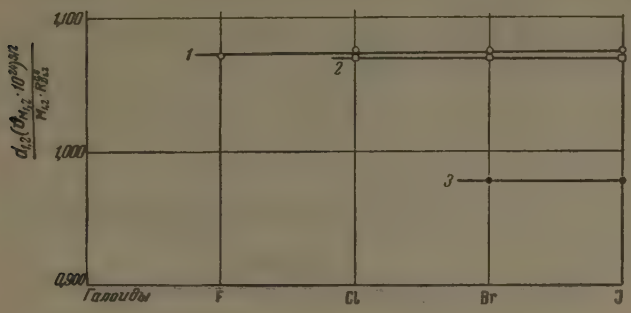



Рис. 4. $\frac{d_{1,2}(v_{M_{1,2}} \cdot 10^{24})^{3/2}}{M_{1,2} \cdot R_{D_{1,2}}^{0,6}}$ бинарных смесей с членами того же ряда изологов (20° С), *1* — $C_6H_6$—1 — $C_{10}H_7Hal$ ($N_2 = 0{,}08$), *2* — $C_6H_6$ — *н*-$C_3H_7Hal$ ($N_2 = 0{,}1$), *3* — *н*-$C_6H_{14}$—$C_6H_5Hal$ ($N_2 = 0{,}08$)

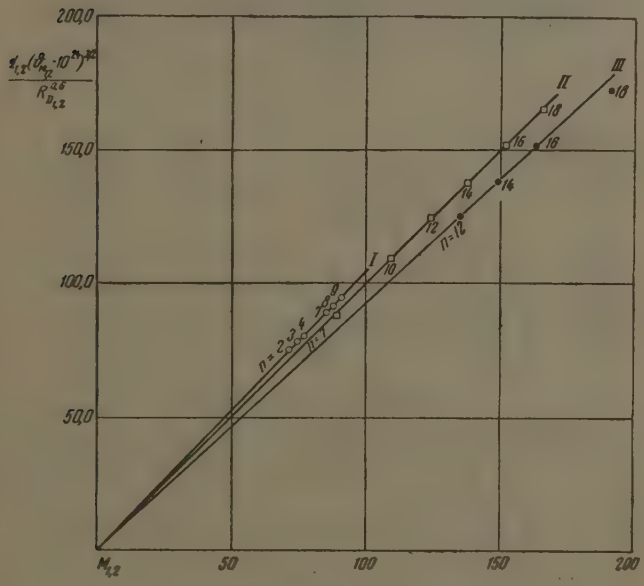



Рис. 5. $\frac{d_{1,2}(v_{M_{1,2}} \cdot 10^{24})^{3/2}}{R_{D_{1,2}}^{0,6}}$ смесей с членами того же гомологического ряда. *I* — $C_6H_6$ — *н*-$C_nH_{2n+1}OH$ (25° С, $N_2 = 0{,}2$), *II* — $C_6H_6$ — *н*-$C_nH_{2n+2}$ (298° К, $N_2 = 0{,}5$), *III* — *н*-$C_7H_{16}$ — *н*-$C_nH_{2n+2}$ (335,8° К, $N_2 = 0{,}5$)

кроме формы $\frac{d_{1,2}v_{M_{1,2}}^{2/3}}{R_{D_{1,2}}^{0,6}M_{1,2}}$, в согласии с (5в) (рис. 7 и 8), изменяется линейно с $\mu_2$. Это подтверждается и литературными данными для плотнос

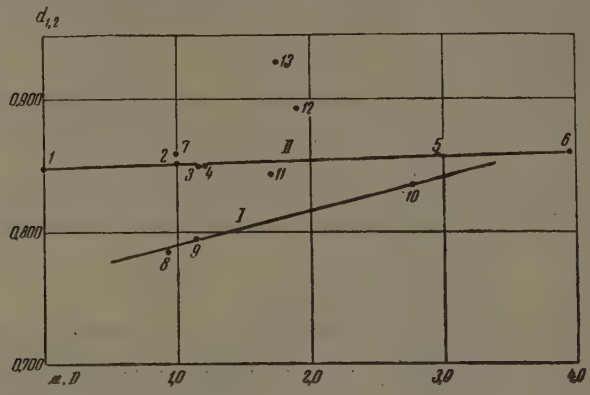



Рис. 6. Плотность бинарных смесей бензола и членов того же изопериодического ряда *I* — при 20° С; $N_2 = 0,5$, *II* — при 50° С; $N_2 = 0,03$ *1* — $C_6H_6$; *2* — *о*-$C_6H_4(CH_3)OCH_3$; *3* — *м*-$C_6H_4(CH_3)OCH_3$; *4* — *п*-$C_6H_4(CH_3)OCH_3$; *5* — $C_6H_5COCH_3$; *6* — $C_6H_5NO_2$; *7* — $C_6H_5COOH$; *8* — $(C_2H_5)_2NH$; *9* — $(C_2H_5)_2O$; *10* — $C_2H_5COCH_3$; *11* — *н*-$C_4H_9OH$; *12* — $HCOOC_2H_5$; *13* — $C_2H_5COOH$

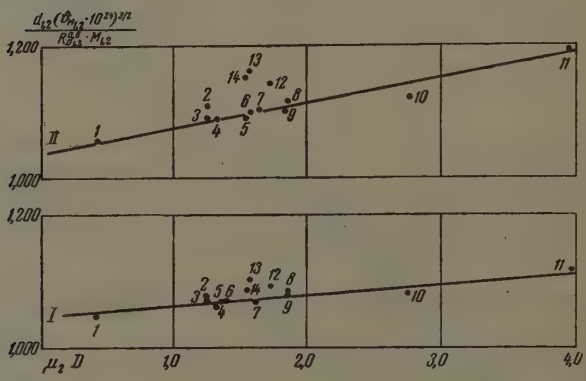



Рис. 7. $\frac{d_{1,2}(v_{M_{1,2}}\cdot 10^{24})^{2/3}}{M_{1,2}R_{D_{1,2}}^{0,6}}$ смесей бензола с членами того же ряда замещенных состава $C_6H_5X$ (25° С *I* — $N_2 = 0,2$; *II* — $N_2 = 0,5$) X = *1* — $C_2H_5$; *2* — $OCH_3$; *3* — $OC_2H_5$; *4* — J; *5* — Br; *6* — Cl; *7* — $N(CH_3)_2$; *8* — $COOC_2H_5$; *9* — $CH_2Cl$; *10* — CHO; *11* — $NO_2$; *12* — $CH_2OH$; *13* — $NH_2$; *14* — OH

смесей $C_6H_5X$ с бензолом при 70°С [23]; и в этом случае резко отклоняется от прямой лишь плотность смесей членов ряда с OH, COOH-, а также $NH_2$-группами.

Для установления закономерностей изменения объема при смешении более рационально пользоваться избыточным удельным объемом или

сточной плотностью

$$(\Delta d_{1,2,\ldots,r})_{P,T} = (d_{1,2\ldots,r})_{P,T} - \sum_{k=1}^{r} N_k (d_k)_{P,T}. \qquad (6)$$

(3) и (2) следует, что для бинарных смесей нормальных жидкостей

$$(\Delta d_{1,2})_{P,T} = \frac{[N_1 m_1 + (1-N_1) m_2][N_1\alpha_1 + (1-N_1)\alpha_2]^{0,6}}{[N_1 v_{M_1} + (1-N_1) v_{M_2}]^{2/3}} [N_1 (A_1' + B_1'\mu_1) +$$

$$+ (1-N_1)(A_2' + B_2'\mu_2)] - \left[N_1 \frac{m_1\alpha_1^{0,6}}{v_{M_1}^{2/3}} (A_1 + B_1\mu_1) +\right.$$

$$\left. + (1-N_1)\frac{m_2\alpha_2^{0,6}}{v_{M_2}^{2/3}} (A_2 + B_2\mu_2)\right]. \qquad (7)$$

Отсюда при $0 < N_1 < 1$ $(\Delta d_{1,2})_{P,T}$ принимает значения $< 0$ или $> 0$ и жно иметь минимальное или максимальное абсолютное значение при $= 0,5$. Знак $(\Delta d_{1,2})_{P,T}$ в конечном счете определяется разницей в знаниях $m$, $\alpha$ и $v_M$ компонентов и изменением постоянных $A$ и $B$ при шении, т. е. разницей в ф молекул компонентов.

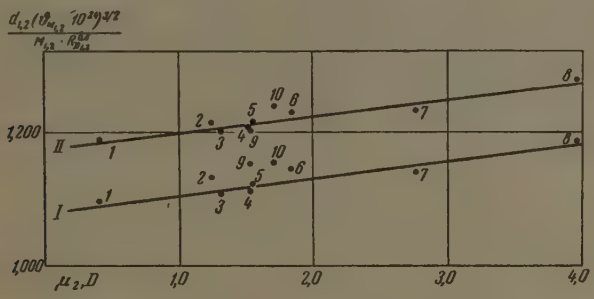



Рис. 8. $\frac{d_{1,2}(v_{M_{1,2}}\cdot 10^{24})^{2/3}}{M_{1,2}R_{D_{1,2}}^{0,6}}$ смесей с членами того же ряда замещенных (25° С, $N_2$=0,2) *I*— ацетон — $C_6H_5X$; *II* — хлороформ — $C_6H_5X$; X = *1* — $C_2H_5$; *2* — $OC_2H_5$; *3* — J; *4* — Br; *5* — Cl; *6* — $COOC_2H_5$; *7*—CHO; *8* — $NO_2$; *9*—$NH_2$; *10*—$CH_2OH$

Для отдельных смесей из (7) следует, что при равенстве всех свойств лекул или при различии только $m$ или только $\mu$ молекул компонентов $_{1,2})_{P,T}$ должно быть равным нулю, а именно:

$$(\Delta d_{1,2})_{P,T,\Phi_1=\Phi_2,\mu_1=\mu_2,\alpha_1=\alpha_2,v_{M_1}=v_{M_2}} = 0; \qquad (8а)$$

$$(\Delta d_{1,2})_{P,T,\Phi_1=\Phi_2,m_1=m_2,\alpha_1=\alpha_2,v_{M_1}=v_{M_2}} = 0; \qquad (8б)$$

$$(\Delta d_{1,2})_{P,T,\Phi_1=\Phi_2,m_1=m_2,\mu_1=\mu_2,\alpha_1=\alpha_2,v_{M_1}=v_{M_2}} = 0; \qquad (8в)$$

$$_{1,2})_{P,T,\Phi_1=\Phi_2,\mu_1=\mu_2} = \text{const}\left[\frac{M_{1,2}R_{D_{1,2}}^{0,6}}{v_{M_{1,2}}^{2/3}} - N_1\frac{M_1 R_{D_1}^{0,6}}{v_{M_1}^{2/3}} - (1-N_1)\frac{M_2 R_{D_2}^{0,6}}{v_{M_2}^{2/3}}\right]. \qquad (8г)$$

Для рядов бинарных смесей с тем же компонентом 1 и при же $N_1$

$$(\Delta d_{1,2})_{P,T,1,N_1} = -\text{const} +$$

$$+ (A_{1,2} + B_{1,2}\mu_{1,2})\left[\frac{m_{1,2}\alpha_{1,2}^{0,6}}{v_{M_{1,2}}^{3/2}} - \frac{A_2' + B_2'\mu_2}{A_{1,2} + B_{1,2}\mu_{1,2}} \cdot \frac{m_2\alpha_2^{0,6}}{v_{M_2}^{3/2}}\right].$$

Из (9) следует, что

$$(\Delta d_{1,2})_{P,T,1,N_1,\Phi_2,m_2,\alpha_2,v_{M_2}} = \text{const}' \pm \text{const}''\mu_2. \quad (1$$

$$(\Delta d_{1,2})_{P,T,1,N,\Phi_2,\mu_2} = -\text{const}' + \text{const}''\left[\frac{m_{1,2}\alpha_{1,2}^{0,6}}{v_{M_{1,2}}^{3/2}} - \text{const}'''\frac{m_2\alpha_2^{0,6}}{v_{M_2}^{3/2}}\right]. \quad (1$$

К отдельным смесям с почти равными всеми свойствами молекул с носятся смеси метамерных эфиров, у которых $(\Delta d_{1,2})_{P,T}$, в согласии с (8 близко к нулю (17). Плотность смесей изотопных соединений, молеку которых различаются главным образом лишь массой, незначительно о клоняется от аддитивного (<0,3%) [18]. $\left[\frac{\Delta d_{1,2}}{d_{1,2}}\right]_{P,T}$ смесей изопериодическ соединений, наиболее приближающихся к смесям, удовлетворяющим (8

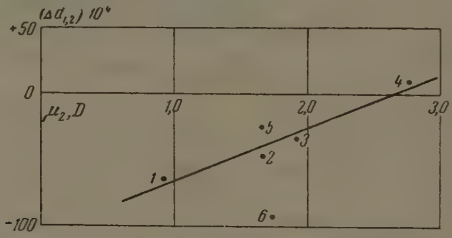



Рис. 9. $(\Delta d_{1,2})$ смесей изопериодических соединений с бензолом (35° С $N_2 = 0,2$) *1* — $(C_2H_5)_2NH$; *2* — $CH_3COOCH_3$; *3* — $HCOOC_2H_5$; *4* — $CH_3COC_2H_5$; *5* — *н*-$C_4H_9OH$, *6* — $C_2H_5COOH$

как правило <1% (табл. 1) (а для смеси $CH_3COCH_3$ и $C_2H_5CN$ $\Delta d_{1,2}$ $\approx 0$ [13].

Как следует из рис. 9, $(\Delta d_{1,2})_{P,T}$ смесей (с тем же компонентом членов того же ряда изопериодических соединений [16], в согласи с (10а) (кроме членов ряда с OH и COOH содержащими группами) изм няется линейно с $\mu_2$. Поскольку и $\frac{m_{1,2}\alpha_{1,2}^{0,6}}{v_{M_{1,2}}^{3/2}}$ при том же компоненте является функцией лишь значений $m_2$, $\alpha_2$ и $v_{M_2}$ и $(\Delta d_{1,2})_{P,T}$ в ряду смес изологов и гомологов (табл. 2 и 3), должно являться функцией лиш этих свойств компонента 2. Как оказалось, для различных бинарн смесей такого рода соединений $(\Delta d_{1,2})$ растет или снижается линей с ростом $\frac{M_2 R_{D_2}^{0,6}}{v_{M_2}^{3/2}}$ (рис. 10 и 11).

Отмеченное выше неподчинение $(d_{1,2})_{P,T}$ и $(\Delta d_{1,2})_{P,T}$ смесей с соед нениями, содержащими OH, COOH или $NH_2$ (в ароматическом ряд

пну, установленным для смесей нормальных жидкостей зависимостям вано, по-видимому, тем, что эти соединения и в изученных смесях раняют склонность к образованию в той или иной степени комплексов

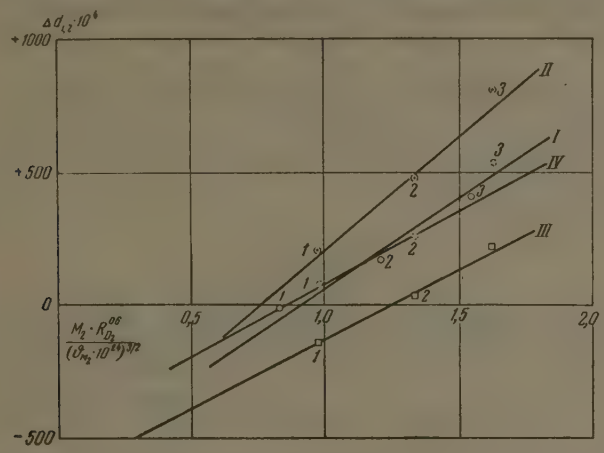



Рис. 10. ($\Delta d_{1,2}$) смесей с членами того же ряда изологов. *I* — $C_6H_6$ — $C_6H_5Hal$ (25° C; $N_2 = 0,5$); *II* — $(CH_3)_2CO$ — $C_6H_5Hal$ (25°C; $N_2$=0,2); *III*—$CHCl_3$—$C_6H_5Hal$ (25°C; $N_2$=0,2):IV—$C_6H_6$—*н*-$C_4H_9Hal$ (50° C; $N_2 = 0,2$) Hal — *1* — Cl; *2* — Br; *3* — J

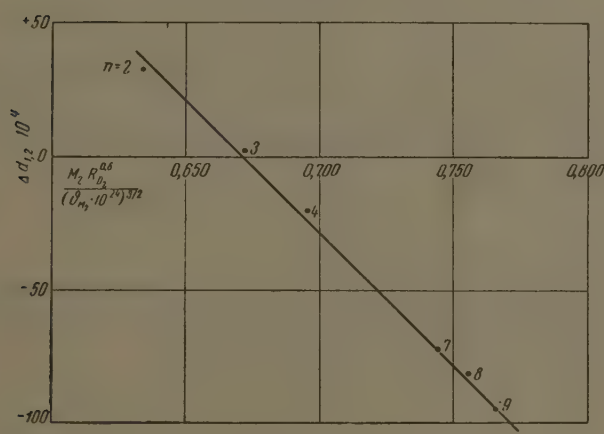



Рис. 11. ($\Delta d_{1,2}$) смесей бензола с членами того же гомологического ряда спиртов *н*-$C_nH_{2n+1}OH$ (25° C; $N_2 = 0,2$)

счет водородных связей. В результате эти зависимости могут, очевидно, жить критериями состава микрочастиц в смеси. Так, приведенные дан- могут свидетельствовать об отсутствии в бензоле ассоциации моле- нитробензола или диэтиламина. С другой стороны, они указывают наличие и в хлороформе ассоциированных комплексов ароматических ртов и аминов.

## ВЫВОДЫ

1. Предложена зависимость между значениями плотности бинарн смеси $(d_{1,2})_{P,T}$ и свойств составляющих смесь молекул.

2. Предложенная зависимость удовлетворительно объясняет измен ние $d_{1,2}$ и $\Delta d_{1,2}$ (отклонение $d_{1,2}$ от аддитивного) различных типов б нарных смесей и позволяет дать ряд критериев состава микрочаст в смеси.

3. Определены значения $d_{1,2}$ бинарных смесей с бензолом, ацетон и хлороформом в качестве компонентов 1 и членов различных ряд изологов, гомологов, изопериодических соединений и замещенных п нескольких температурах и концентрациях.

Политехнический институт
им. В. И. Ленина
Харьков

Поступила
28.IV.1956

## ЛИТЕРАТУРА

1. F. Dolezalek, Zs. phys. chem., 64, 727, 1908; R. Kreman, Mechanisch Eigenschaften flüssiger Stoffe, Leipzig, 1928; К. Б. Яцимирский И. И. Заславский, Журн. общ. химии, 20, 391, 1950.
2. Д. Г. Гильдебранд, Растворимость неэлектролитов, ГОНТИ, 2-е изд 1938, стр. 36.
3. J. H. Hildebrand, R. L. Scott, The Solubility of Nonelectrolytes, 3 ed. N. Y., 1950, стр. 120, 136, 175, 180—182, 190, 194; G. Scatchard, Tran Farad. Soc., 33, 160, 1937.
4. Z. W. Salzburg, J. G. Kirkwood, Journ. Chem. Phys., 21, 2169, 195
5. H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc., 205, 247, 254, 1951.
6. J. Prigogine, V. Mathot, Journ. Chem. Phys., 20, 49, 1952.
7. J. H. Hildebrand, Trans. Farad. Soc., Disc., № 15, 9, 1953.
8. R. L. Scott, Trans. Farad. Soc., Disc., № 15, 44, 1953.
9. V. Mathot, A. Desmyter, Journ. Chem. Soc., 21, 782, 1953.
10. E. A. Guggenheim, Trans. Farad. Soc., Disc., № 15, 24, 1953.
11. J. S. Rowlinson, Trans. Farad. Soc., Disc., № 15, 52, 1953.
12. А. Е. Луцкий, Журн. физ. химии, 29, 983, 1162, 1955; 30, 396, 1956; 31, 37 1957.
13. R. Thacker, J. S. Rowlinson, Journ. Chem. Phys., 21, 2242, 1953; Tran Farad. Soc., 50, 1036, 1954.
14. А. Е. Луцкий и Е. М. Обухова, Журн. физ. химии, 31, 1693, 195
15. А. Е. Луцкий, Журн. физ. химии, 28, 204, 1954; Труды Харьк. полит. ин им. В. И. Ленина, 4, вып. 2, 53, 1954.
16. Е. М. Обухова, Молекулярные постоянные и некоторые физические сво ства бинарных смесей, Диссертация, 1956, Библиотека Харьк. полит. ин им. В. И. Ленина.
17. Е. В. Бирон, ЖРФ-ХО, 42, 167, 1910.
18. P. Bowman, W. Benedict, H. Taylor, Journ. Amer. Chem. Soc 57, 960, 1936.
19. Е. В. Бирон, ЖРФ-ХО, 42, 135, 1910.
20. А. Е. Луцкий, ДАН, 94, 513, 1954.
21. L. Hell, Phys. Rev., 39, 666, 1932; A. Parts, Zs. phys. Chem., B12, 312, 193 E. Bergman, L. Engel, S. Sandor, Zs. phys. Chem., B12, 397, 1931.
22. D. Trevoy, H. Drikamer, Journ. Chem. Phys., 17, 582, 1949.
23. A. R. Martin, Trans. Farad. Soc., 33, 191, 1937.
24. А. Е. Луцкий, Журн. общ. химии, 24, 74, 1954.

---

## MOLECULAR CONSTANTS AND MACROPHYSICAL PROPERTIES OF MIXTURES

### II. THE DENSITY OF LIQUID BINARY SYSTEMS

*A. E. Lutsky* and *E. M. Obukhova* (*Kharkov*)

Summary

Besides thermodynamic relations that interconnect the values of various macrophysic properties of a given body, and statistical relations that connect these values wit the parameter defining the position and interaction of the microparticles, we nee relations which will directly connect the macrophysical properties to those of the micr

:les, their size ($v_M$), shape ($\Phi$), polarizability ($\alpha$), mass ($m$), dipole moment ($\mu$) and . For the density of a binary mixture $d_{1,2}$ the following relation of this kind is sted:

$$(d_{1,2})_{P,T} = \frac{[N_1 m_1 + (1 - N_1) m_2]\,[N_1 \alpha_1 + (1 - N_1)\,\alpha_2]^{0,6}}{[N_1 V_{M_1} + (1 - N_1)\,V_{M_2}]^{3/2}} \times$$

$$\times\,[N_1\,(A_1' + B_1'\mu_1) + (1 - N_1)\,(A_2' + B_2'\mu_2)]. \qquad (1)$$

$$(\Delta d_{1,2})_{P,T} = \frac{m_{1,2}\alpha_{1,2}^{0,6}}{V_{M_{1,2}}^{3/2}}\,(A_{1,2} + B_{1,2}\mu_{1,2}) - \left[N_1\,\frac{m_1\alpha_1^{0,6}}{V_{M_1}}\,(A_1 + B_1\mu_1) + \right.$$

$$\left. + (1 - N_1)\,\frac{m_2\alpha_2^{0,6}}{V_{M_{1,2}}^{3/2}}\,(A_2 + B_2\mu_2)\right] \qquad (2)$$

e $N_1$ is the mole portion of component I; A and B are constants.

On the basis of these relations the trend of variation of $(d_{1,2})_{P,T}$ and $(\Delta d_{1,2})_{P,T}$ verse binary mixtures at different concentration of the components and eratures can be explained satisfactorily.

# ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ ПОЛЯРОГРАФИРОВАНИИ ПИРИДИНОВЫ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА

*Я. И. Турьян и Г. Ф. Серова*

Пиридиновый фон, наряду с роданистым, является идеальной сред для полярографического анализа никеля и кобальта, особенно при совместном присутствии [1]. Несмотря на широкое использование пир динового фона в практической полярографии, поляризация при поляр графировании пиридиновых комплексов никеля и кобальта изучена край недостаточно. В то же время подобное исследование, как и аналогичн работы по полярографическому изучению других комплексов никеля кобальта [2], представляют интерес для полярографии и электрохими

Лингейн и Керлингер [3], предложившие впервые пиридинов фон для полярографического анализа никеля и кобальта, обрати внимание на то, что в этом растворе получались полярографические волн по виду близкие к обратимым. Эти же авторы высказали предположен что наблюдавшиеся потенциалы полуволн соответствуют величинам, н численным из нормальных потенциалов. Однако в этой части работ касающейся обратимости полярографических волн, дальше вывод качественного характера авторы не пошли.

Задачей настоящей работы было исследование поляризации при п лярографировании пиридиновых комплексов никеля и кобальта и кол чественное решение вопросов об обратимости полярографических во и соответствии потенциалов полуволн значениям, найденным из терм динамических данных.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полярографируемые растворы, кроме исследуемого металла ($2 \cdot 10^{-4}$ *M* Ni или $CoSO_4$) и пиридина (Py), содержали в качестве индифферентного электролита или 1 *M* раствор $KNO_3$. Азотнокислая соль была выбрана с целью предотвраще комплексообразования с анионом индифферентного электролита. Концентрация пи дина ($c_{Py}$) изменялась в интервале 0,001—0,6*M*. При исследовании растворов ник были проведены две серии опытов: без подавителя максимумов и с добавкой 0,0 желатины. В случае растворов кобальта уже при $c_{Py} = 0{,}01$ *M* появлялся максим Поэтому исследование кобальта проводилось только в присутствии 0,01% желати

Полярографирование осуществлялось в ячейке с нормальным каломельным эл тродом сравнения. Стандартность электрода сравнения и измерительной схемы б проверена по полярограммам $Tl^+$ в 1 *M* $KNO_3$. Потенциал полуволны $Tl^+$ в этом р творе был принят равным — 0,475 V относительно насыщенного каломельного эл трода [1]. Найденная поправка составляла—0 016 V.Растворенный кислород удаля продувкой водородом. Полярографическая ячейка термостатировалась при 25±0,3 Характеристика капилляра,снятая при разомкнутой цепи, была $m^{2/3}t^{1/6} = 1{,}72$ *мг*$^{2/3}$*сек*

Полярографические характеристики никеля представлены в табл. 1 и 3, а кобальта — в табл. 4. Обратимость процесса проверялась путем строения графиков $\varphi - \lg \frac{i}{i_d - i}$. Соответствующие угловые коэффициен прямых $\varphi - \lg \frac{i}{i_d - i}$ приведены в тех же таблицах. При помощи графи $\varphi - \lg \frac{i}{i_d - i}$ находились также потенциалы полуволны $\varphi_{1/2}$.

Таблица 1

**Полярографические характеристики никеля на фоне 0,1 *M* $KNO_3$ + пиридин**

| $c_{py}$, моль/л | Без желатины | | | 0,01% желатины | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\frac{i_d}{c}$, μA/ммоль/л | $\varphi_{1/2}$, V | угловой коэфф. $\varphi - \lg\frac{i}{i_d - i}$ | $\frac{i_d}{c}$, μA/ммоль/л | $\varphi_{1/2}$, V | угловой коэфф. $\varphi - \lg\frac{i}{i_d - i}$ |
| пиридина | 7,14 | —1,039 | 0,071 | 7,22 | —0,963 | 0,120 |
| $20 \cdot 10^{-3}$ | 4,61 | —0,805 | 0,051 | 5,59 | —0,820 | 0,047 |
| $65 \cdot 10^{-3}$ | 5,78 | —0,786 | 0,032 | 6,40 | —0,801 | 0,041 |
| $88 \cdot 10^{-3}$ | 6,55 | —0,782 | 0,032 | 6,47 | —0,793 | 0,037 |
| $27 \cdot 10^{-2}$ | 6,63 | —0,781 | 0,033 | 6,40 | —0,790 | 0,035 |
| $73 \cdot 10^{-2}$ | 6,98 | —0,783 | 0,028 | 6,49 | —0,792 | 0,033 |
| $31 \cdot 10^{-2}$ | 6,38 | —0,790 | 0,030 | 6,14 | —0,795 | 0,031 |
| $91 \cdot 10^{-2}$ | 6,34 | —0,799 | 0,029 | 5,89 | —0,803 | 0,029 |
| $24 \cdot 10^{-1}$ | 6,14 | —0,806 | 0,028 | 5,93 | —0,810 | 0,031 |
| $39 \cdot 10^{-1}$ | 5,95 | —0,826 | 0,032 | 5,68 | —0,826 | 0,030 |
| $63 \cdot 10^{-1}$ | 5,52 | —0,842 | 0,030 | 5,35 | —0,848 | 0,033 |

Таблица 2

**Полярографические характеристики никеля на фоне 1 *M* $KNO_3$ + пиридин**

| $c_{py}$, моль/л | Без желатины | | | 0,01% желатины | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\frac{i_d}{c}$, μA/ммоль/л | $\varphi_{1/2}$, V | угловой коэфф. $\varphi - \lg\frac{i}{i_d - i}$ | $\frac{i_d}{c}$, μA/ммоль/л | $\varphi_{1/2}$, V | угловой коэфф. $\varphi - \lg\frac{i}{i_d - i}$ |
| пиридина | 4,88 | —1,094 | 0,082 | 3,57 | —1,113 | 0,120 |
| $20 \cdot 10^{-3}$ | 4,82 | —0,793 | 0,044 | 2,77 | —0,861 | 0,087 |
| $65 \cdot 10^{-3}$ | 5,48 | —0,783 | 0,031 | 4,09 | —0,831 | 0,063 |
| $88 \cdot 10^{-3}$ | 6,28 | —0,783 | 0,033 | 5,18 | —0,821 | 0,052 |
| $27 \cdot 10^{-2}$ | 6,25 | —0,780 | 0,028 | 5,79 | —0,812 | 0,046 |
| $73 \cdot 10^{-2}$ | 6,51 | —0,784 | 0,030 | 6,11 | —0,809 | 0,037 |
| $31 \cdot 10^{-2}$ | 6,52 | —0,791 | 0,029 | 6,05 | —0,810 | 0,034 |
| $91 \cdot 10^{-2}$ | 6,29 | —0,804 | — | 6,36 | —0,813 | 0,036 |
| $24 \cdot 10^{-1}$ | 6,30 | —0,808 | 0,027 | 6,05 | —0,819 | 0,031 |
| $63 \cdot 10^{-1}$ | 5,84 | —0,845 | 0,027 | 5,91 | —0,847 | 0,031 |
| $04 \cdot 10^{-1}$ | 5,64 | —0,862 | 0,030 | 5,50 | —0,861 | 0,028 |

Таблица 3

**Влияние концентрации никеля на его полярографические характеристики на фоне 1 *M* $KNO_3$ + 0,5 *M* пиридин + + 0,01% желатины**

| $c_{Ni}$, ммоль/л | $i_d$, μA | $\frac{i_d}{c}$, μA/ммоль/л | $\varphi_{1/2}$, V | Угловой коэффициент $\varphi - \lg\frac{i}{i_d - i}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0,241 | 1,30 | 5,40 | —0,850 | 0,029 |
| 0,460 | 2,57 | 5,59 | —0,843 | 0,026 |
| 0,659 | 3,48 | 5,28 | —0,843 | 0,025 |
| 0,843 | 4,65 | 5,52 | —0,841 | 0,023 |
| 1,010 | 5,53 | 5,48* | —0,838 | 0,022 |

* Небольшой максимум.

К сожалению, нам не удалось найти в литературе величины $\varphi_{1/2}$ Ni в пиридиновом фоне в присутствии $KNO_3$. В исследованных растворах -KCl [3, 4] не исключено влияние комплексообразования с анионом $Cl^-$.

Таблица

**Полярографические характеристики кобальта на фоне 1 и 0,1 *M* $KNO_3$ + пири +0,01% желатины**

| $c_{Py}$, *ммоль/л* | 1 *M* $KNO_3$ | | | 0,1 *M* $KNO_3$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\frac{i_d}{c}$, μA *ммоль/л* | $\varphi_{1/2}$, V | угловой коэфф. $\varphi - \lg\frac{i}{i_d - i}$ | $\frac{i_d}{c}$, μA *ммоль/л* | $\varphi_{1/2}$, V | углово коэфф $\varphi - \lg\frac{i}{i_d -}$ |
| Без пиридина | 5,42 | —1,192 | 0,060 | 5,47 | —1,183 | 0,051 |
| $1{,}19\cdot10^{-3}$ | 5,62 | —1,184 | 0,060 | 5,74 | —1,181 | 0,054 |
| $4{,}60\cdot10^{-3}$ | 5,33 | —1,171 | 0,054 | 5,67 | —1,175 | 0,059 |
| $9{,}78\cdot10^{-3}$ | 5,54 | —1,157 | 0,060 | 6,05 | —1,146 | 0,060 |
| $1{,}26\cdot10^{-2}$ | 5,65 | —1,148 | 0,055 | 5,88 | —1,142 | 0,056 |
| $2{,}70\cdot10^{-2}$ | 5,65 | —1,130 | 0,053 | 5,47 | —1,124 | 0,050 |
| $5{,}25\cdot10^{-2}$ | 5,81 | —1,118 | 0,048 | 5,67 | —1,118 | 0,041 |
| $9{,}82\cdot10^{-2}$ | 5,79 | —1,114 | 0,039 | 5,47 | —1,112 | 0,038 |
| $1{,}23\cdot10^{-1}$ | 5,78 | —1,111 | 0,038 | 5,78 | —1,120 | 0,038 |
| $2{,}37\cdot10^{-1}$ | 5,67 | — — | — | 5,68 | —1,116 | 0,040 |
| $3{,}60\cdot10^{-1}$ | 5,38 | —1,123 | 0,034 | 5,30 | —1,123 | 0,034 |

При малых $c_{Py}$ ($10^{-3}$ — $5\cdot10^{-3}$ *M*) в 0,1 и 1 *M* $KNO_3$ в присутств 0,01% желатины мы наблюдали две близлежащие волны никеля, прич по мере увеличения $c_{Py}$ первая волна возрастала, а вторая постепен снижалась до полного исчезновения (при $c_{Py} \geqslant 1\cdot10^{-2}$) (рис. 1). В эт же растворах при $c_{Py}$ $> 0{,}6M$ наблюдалось иск жение диффузионного т ка (рис. 1), и это не д вало возможности иссл довать более высокие ко центрации Py. В отсутс вие желатины также поя лялись две волны Ni, о нако вторая волна хо вначале с ростом $c_{Py}$ уменьшалась, но полн стью не исчезала (0,1 KNO₃) или исчезала очень узком интерва $c_{Py} = 0{,}1$ — 0,3 *M* (1 $KNO_3$). При $c_{Py} > 0{,}3$ вторая волна в рассма риваемых растворах рез возрастала, приближаясь к первой. Во всех таблицах приведены поляр графические константы первой волны. Следует отметить, что в 0,01 $KNO_3$ + 0,01% желатины во всем интервале концентраций Py наблюд лась одна четкая волна Ni.

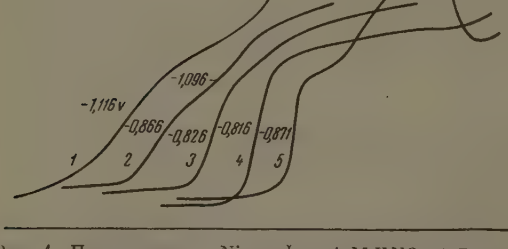



Рис. 1. Полярограммы Ni на фоне 1 *M* $KNO_3$ + Py + 0,01% желатины: *1* — $c_{Py} = 0$; *2* — $c_{Py} = 1{,}20\cdot10^{-3}M$; *3* — $c_{Py} = 4{,}65\cdot10^{-3}M$; *4* — $c_{Py} = 1{,}27\cdot10^{-2}$; *5* — $c_{Py} = 8{,}48\cdot10^{-1}M$

В отличие от поведения никеля в 0,1 и 1 *M* $KNO_3$, кобальт в этих ж растворах при всех концентрациях Py показал одну полярографическу волну.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наиболее вероятной причиной наличия двух волн Ni при малы концентрациях Py является замедленность образования пиридиново комплекса никеля:

$$Ni(Hg) \xleftarrow{2e} Ni^{2+} \xrightarrow{xPy} [NiPy_x]^{2+} \xrightarrow{2e} Ni(Hg) + xPy$$

При некотором потенциале начинается параллельный процесс непо-дственного электровосстановления простого иона $Ni^{2+}$, что и приводит оявлению второй волны. Как и следовало ожидать, $\varphi_{1/2}$ второй волны изок к $\varphi_{1/2}$ волны Ni в отсутствие Py (рис. 1). По мере увеличения $c_{Py}$ орость первой стадии возрастает, чем и объясняются увеличение высоты вой волны и уменьшение высоты второй волны до полного ее исчезения (растворы с 0,01% желатины). При помощи констант нестойкости ридиновых комплексов никеля (определение этих констант будет рассмотрено в отдельной работе) можно показать, что при $c_{Py} < 0{,}01$ $M$ диффузии к капельному электроду участвуют, в основном, простые ны никеля. Однако электродный процесс, соответствующий первой не, идет через промежуточное образование пиридинового комплекса, ем свидетельствует значительное смещение первой волны в сторону ложительных потенциалов. Отсутствие раздвоения волн Ni в очень бавленном «индифферентном» электролите (0,01 $M$ $KNO_3$) указывает увеличение скорости процесса комплексообразования при уменьше-и ионной силы раствора. Действительно, если в растворе 1 $M$ $KNO_3$ + 0,001 $M$ Py + 0,01% желатины отношение высот первой волны к вы-е второй волны приблизительно равно 1 : 1, то в тех же условиях ,1 $M$ $KNO_3$ — 1 : 0,4, а в 0,01 $M$ $KNO_3$ вторая волна полностью исче-т. Необходимо отметить, что в отсутствие желатины при больших нцентрациях Py вторая волна не связана с процессом диффузии ионов так как с увеличением концентрации Ni высота второй волны не воз-стала; возможно, в этом случае вторая волна полностью или частично ляется максимумом второго рода.

Механизм поляризации при полярографировании простых ионов $Ni^{2+}$ $Co^{2+}$ на фоне 0,1 $M$ $KNO_3$ без желатины и с добавкой желатины уже смотривался в работе Я. И. Турьяна и М. М. Смык [5]. Было пока-но, что причиной перенапряжения при электровосстановлении ионов $^{+}$ и $Co^{2+}$ на ртутном капельном электроде в отсутствие желатины, также ионов $Co^{2+}$ при наличии желатины является замедленность про-сса разряда ионов.

Введение в раствор Py и связанное с этим образование пиридино-х комплексов Ni и Co приводит к существенным изменениям (особенно я никеля) в механизме электродной поляризации. Потенциал полу-лны Ni уже при добавке $1 \cdot 10^{-3}$ $M$ Py резко смещается в положитель-ю сторону (табл. 1,2). При увеличении $c_{Py}$ происходит вначале даль-йшее уменьшение $\varphi_{1/2}$, после чего начинается рост $\varphi_{1/2}$, т. е. значение проходит через минимум (табл. 1). Положение минимума соответст-ет $c_{Py}$, при которой происходит превращение необратимого электрод-го процесса в обратимый. Это видно из зависимости величин угловых ко-фициентов от концентрации Py (табл. 1). Рост $\varphi_{1/2}$ с увеличением концен-ации комплексообразователя при обратимом электровосстановлении — рошо известный в литературе факт. Количественная зависимость, рактеризующая изменение $\varphi_{1/2}$ с учетом одновременной диффузии как остых ионов, так и нескольких форм комплексного иона, дается уравне-ем Де Форда и Юма [6]:

$$(\varphi_{1/2})_c = (\varphi_{1/2})_s - \frac{RT}{nF} \ln \left(1 + \frac{c_{Py}}{K_1} + \frac{c_{Py}^2}{K_2} + \ldots + \frac{c_{Py}^j}{K_j}\right), \qquad (2)$$

е $(\varphi_{1/2})_c$ — потенциал полуволны при одновременном электровосстанов-ении простого иона $Ni^{2+}$ и комплексных ионов $[NiPy]^{2+}$, $[NiPy_2]^{2+}$, ..., $iPy_j]^{2+}$; $(\varphi_{1/2})_s$ — потенциал полуволны при электровосстановлении только остого иона $Ni^{2+}$ (имеется в виду обратимое электровосстановление); , $K_2$, . . . , $K_j$ — соответствующие константы нестойкости.

Для простоты в уравнении (2) коэффициенты активности опущены, и нстанта диффузионного тока простого иона принята равной константе

диффузионного тока комплексного иона. Смещение $\varphi_{1/2}$ в положительную сторону с ростом $c_{Ру}$ объясняется снижением химической поляризации, вызванной замедленностью процесса образования комплекса. Торможение при прохождении этого процесса может быть еще заметным и тогда, когда вторая волна уже отсутствует. По мере увеличения $c_{Ру}$ скорость рассматриваемого процесса делается достаточно большой, и электродный процесс в целом становится обратимым. В отсутствие желатины превращение процесса из необратимого в обратимый происходит при очень низких $c_{Ру}$ ($5 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$ $M$) (табл. 1). При добавке 0,01% желатины это превращение наступает при больших $c_{Ру}$ ($5 \cdot 10^{-2}$ $M$). В области необратимого процесса добавка желатины приводит к смещению $\varphi_{1/2}$ в отрицательную сторону, а также к увеличению углового коэффициента прямых $\varphi - \lg \frac{i}{i_d - i}$ (табл. 1). Это, по-видимому, связано с взаимодействием желатины с простыми ионами $Ni^{2+}$ [5,7], что приводит к дополнительному торможению при прохождении процесса образования комплекса. Этим также можно объяснить смещение минимума кривой $\varphi_{1/2} - \lg c_{Ру}$ в сторону бо́льших $c_{Ру}$. В области обратимого процесса, при больших $c_{Ру}$ и малой концентрации простых ионов $Ni^{2+}$, добавка желатины практически не влияет на величину $\varphi_{1/2}$ (табл. 1).

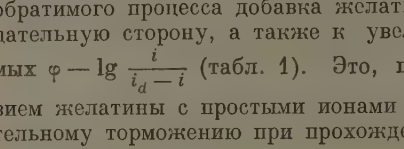



Рис. 2. Графическое нахождение обратимого потенциала полуволны простых ионов $Ni^{2+}$: 1 — 0,1 $M$ $KNO_3$; 2 — 1 $M$ $KNO_3$

Установление обратимости процесса электровосстановления пиридиновых комплексов уже при очень низких концентрациях Ру ($\sim 10^{-2}$ $M$, растворы без желатины) дает возможность определить косвенным путем обратимое значение $\varphi_{1/2}$ простого иона $Ni^{2+}$. Действительно, из уравнения (2) следует, что при $c_{Ру} = 0$ $(\varphi_{1/2})_c = (\varphi_{1/2})_s$. Таким образом экстраполяцией участка кривой $\varphi_{1/2} - c_{Ру}$ (область обратимого процесса) к значению $c_{Ру} = 0$ можно получить $(\varphi_{1/2})_s$, т. е. обратимое значение потенциала полуволны простого иона. Как известно, непосредственно из полярограммы простого иона $Ni^{2+}$ эту величину получить нельзя. Указанная экстраполяция произведена на рис. 2. Как видно из этого рисунка, $(\varphi_{1/2})_s$ в 0,1 $M$ $KNO_3$ и 1 $M$ $KNO_3$ практически совпали; они оказались соответственно равными — 0.779 и — 0,776 V (оба относительно нормального каломельного электрода). Обычно с изменением ионной силы индифферентного электролита в 10 раз $(\varphi_{1/2})_s$ изменяется на 10—15 mV [1]. Полученное в нашем случае совпадение $(\varphi_{1/2})_s$ в 0,1 и 1 $M$ $KNO_3$ является, по-видимому, результатом некоторой неточности, связанной с экстраполяцией. Воспользовавшись значением $(\varphi_{1/2})_s$, можно рассчитать нормальный потенциал никеля по уравнению Лингейна [1]:

$$(\varphi_{1/2})_s = \varphi_M^0 + E_s + 0{,}030 \lg c_{нас} f_{нас}, \qquad (3)$$

где $\varphi_M^0$ — нормальный потенциал; $E_s$ — э. д. с. системы $M(S) / M^{n+} / M(Hg)_{нас}$, $c_{нас}$ — концентрация металла в насыщенной амальгаме, $f_{нас}$ — коэффициент активности металла в насыщенной амальгаме.

При выполнении этого расчета мы сделали допущение, что никель не образует с ртутью ни твердых соединений, ни твердых растворов. Следовательно, $E_s$ должно быть равно нулю. Использовав растворимость Ni в Hg из работы [8]: $c = 3{,}24 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*, приняв $f_{нас} = 1$, получим $\varphi_M^\circ = -0{,}673$ V. Приведенные в литературе величины нормального потенциала никеля не являются очень точными; наименьшее значение этого потенциала равно — 0,512 V [9], а наибольшее — 0,563 V [10] (оба отно

ьно нормального каломельного электрода). Тем не менее видно, что ленное нами значение нормального потенциала Ni намного превышает атурные данные. Учет $E_s$ дал бы еще более отрицательное значение то различие можно объяснить тем, что в условиях полярографиро- и никель из пиридиновых растворов выделяется на ртути в очень зном состоянии. Связывать подобное явление только с условиями рографирования, например с быстрым обновлением поверхности рода, нельзя, так как в роданистых растворах, где процесс электро- ановления никеля также близок к обратимому, значение $\varphi_{1/2}$ за- о более положительно [3]. Таким образом, нельзя не учитывать роли дина в образовании активной в электрохимическом отношении амаль- никеля. По всей вероятности, это связано с адсорбцией на ртути дина, затрудняющего пассивирование амальгамы остатками раство- ого кислорода.

інтересные факты обнаружены нами при изучении влияния концент- и никеля $c_{Ni}$ в растворе на величину $\varphi_{1/2}$ и угловые коэффициенты $\lg \frac{i}{i_d - i}$ при постоянной концентрации Py ($c_{Py} = 0{,}5\,M$) (табл. 3). при $c_{Ni} = 2 \cdot 10^{-4}\,M$ угловой коэффициент равен 0,030, то с увели- ем $c_{Ni}$ угловой коэффициент делается заметно меньше 0,030, а по- ал полуволны смещается в положительную сторону. Константа фузионного тока сохраняет при этом постоянное значение. Сравни- но при низкой концентрации ($c_{Ni} = 1$ *ммоль/л*), даже в присутствии % желатины, появляется максимум первого рода, резко увеличиваю- ся при дальнейшем увеличении концентрации никеля. Увеличение тизны волны, как и исключительная склонность к образованию мак- мов, — характерные особенности пиридиновых растворов. Пока не ставляется возможным подробнее осветить этот вопрос.

Полярографические характеристики Co, приведенные в табл. 4, ука- ют, что, в отличие от Ni, добавка Py к раствору 0,1 и 1 $M$ $KNO_3$+ $SO_4$ не приводит к резкому изменению ни в $\varphi_{1/2}$ Co, ни в угловом фициенте прямой $\varphi - \lg \frac{i}{i_d - i}$. Процесс электровосстановления ется необратимым вплоть до $c_{Py} \approx 0{,}2 - 0{,}3\,M$ (табл. 2). До этого ения $c_{Py}$ происходит постепенное снижение $\varphi_{1/2}$ с увеличением $c_{Py}$ и при $c_{Py} > 0{,}2\,M$, когда электродный процесс становится близким ратимому, начинается рост $\varphi_{1/2}$. Минимум на кривой $\varphi_{1/2} - c_{Py}$ нечет- так как исследовать растворы с $c_{Py} > 0{,}4\,M$ не удается из-за появ- я максимума.

## ВЫВОДЫ

. Исследована поляризация при полярографировании пиридино- комплексов никеля и кобальта на фоне 0,1 и 1 $M$ $KNO_3$ в зависимо- от концентрации пиридина без добавки и с добавкой 0,01% желатины.

. При малых концентрациях пиридина ($10^{-3}$—$5 \cdot 10^{-3}\,M$) обнаружены близлежащих волны никеля, что является результатом замедлен- и процесса образования пиридинового комплекса из простого иона еля. Первая волна соответствует электровосстановлению комплексных в, а вторая — простых ионов $Ni^{2+}$.

. Показано, что кривая потенциал полуволны — концентрация дина как для Ni, так и для Co проходит через минимум, соответствую- концентрации пиридина, при которой происходит превращение не- тимого электродного процесса в обратимый.

. Одной из причин необратимости электродного процесса при элект- сстановлении пиридинового комплекса никеля является замедленность зования комплексного иона из простого. Добавка желатины сильно озит этот процесс, вследствие чего $\varphi_{1/2}$ перемещаются к более отри- льным потенциалам, а положение минимума—в область бо́льших кон-

центраций пиридина. Возрастающие с ростом $c_{Py}$ $\varphi_{1/2}$ соответству обратимому процессу; они с добавкой и без добавки желатины совпада

5. Найдено обратимое значение потенциала полуволны прост иона $Ni^{2+}$ и рассчитан нормальный потенциал никеля. Последний оказ ся равным — 0,673 V (относительно н. к. э.), т. е. значительно более от цательным, чем значения, приводимые в литературе.

6. Высказано предположение, что адсорбция пиридина на рт затрудняет пассивирование амальгамы остатками растворенного кислоро отсюда — сдвиг нормального потенциала в отрицательную сторону.

7. Показано, что с увеличением концентрации никеля в раств ($c_{N_2} > 2 \cdot 10^{-4}\,M$) при постоянной $c_{Py} = 0{,}5\,M$ угловой коэффициент пря $\varphi - \lg \frac{i}{i_d - i}$ делается меньше 0,030 и $\varphi_{1/2}$ перемещается в положительн сторону.

8. В отличие от Ni, добавка Py к раствору 0,1 и 1 $M$ $KNO_3 + Co$ не приводит к резкому изменению ни в $\varphi_{1/2}$ Co, ни в угловом коэффицие прямой $\varphi - \lg \frac{i}{i_d - i}$. Минимум значений $\varphi_{1/2}$ у Co, по сравнению с смещен в область значительно бо́льших концентраций пиридина.

Кишиневский государственный университет

Поступила 3.V.1956

ЛИТЕРАТУРА

1 И. М. Кольтгоф и Дж. Дж. Лингейн, Полярография, Госхимиз 1948.
2. П. Н. Коваленко и Л. С. Надеждина, ДАН, 6, 1165, 1951; Жу общ. химии, 5, 740, 1952; Уч. зап. Ростовского госуниверситета, 7, 19, 1955.
3. J. J. Lingane a. H. Kerlinger, Ind. a. Eng. Chem. Anal. Ed., 77, 1941.
4. И. А. Коршунов и М. К. Щенникова, Журн. анал. химии, 1, 5, 19
5. Я. И. Турьян и М. М. Смык, Уч. зап. Кишиневского госуниверсите 14, 11, 1954.
6. D. De Ford a. D. N. Hume, Journ. Amer. Chem. Soc., 73, 5321, 19
7. J. E. Strassner, P. Delahay, Journ. Amer. Chem. Soc., 74, 6232, 19
8. E. Palmaer, Zs. Elektrochem., 36, 70, 1932.
9. Д. Бокрис и Д. Геринг шоу, Успехи химии, 20, 246, 1951.
10. Справочник химика, Госхимиздат,— т. III, стр. 555, 1952.

## POLARIZATION IN THE POLAROGRAPHY OF THE PYRIDINE COMPLEXES OF NICKEL AND COBALT

*Ia. I. Turyan* and *G. F. Serova* (*Kishinev*)

Summary

The polarization in the polarography of nickel and cobalt pyridine complexes studied against a background of 0.1 and 1 $M$ $KNO_3$, with reference to the pyri concentration, and with added 0,01% gelatin or without it.

With small concentrations of pyridine ($10^{-3}$—$5.10^{-3}$ $M$) two nickel waves lying c to each other were discovered; this is due to a delay in the formation of the pyri complex out of a simple nickel ion. The first wave corresponds to the electroreductio complex ions; the second, to simple ions, $Ni^{2+}$.

Both for nickel and cobalt the halfwave potential-pyridine concentration cu has a minimum at that pyridine concentration at which the irreversible electrode pro is transformed into a reversible one.

The irreversibility of the electrode process with small pyridine concentration the electroreduction of the nickel pyridine complex is accounted for by the slownes the formation of a complex ion out of a simple ion. The addition of gelatin strongly i bits this process; therefore $\varphi_{1/2}$ is shifted towards more negative potentials, while the nimum is shifted towards higher pyridine concentrations. The ascending portions of curves, bringing out the growth of $\varphi_{1/2}$ with $c_{Py}$ correspond to the irreversible proc they coincide irrespective of the presence or absence of gelatin.

The reversible value of the simple $Ni^{2+}$ ion halfwave potential has been determi and the normal nickel potential calculated. The latter has been found to be — 0 volt, i. e. by far more negative than the values reported in the literature.

# АДСОРБЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ И КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ ЖЕЛЕЗА В КОМПАКТНОЙ И ПОРОШКООБРАЗНОЙ ФОРМЕ

*А. И. Левин и С. А. Пушкарева*

лектролитическое осаждение железа из его сернокислых растворов ногих чертах подобно электролизу комплексных электролитов. Здесь, райней мере до предельных плотностей тока, определяющей является корость диффузии, но химическая поляризация, обусловленная заенным разрядом ионов [1].

) наличии большой химической поляризации при выделении компактного железа тельствуют многие факты и особенно микроструктура, не имеющая четко выраой кристаллической формы. Такой вид отложений является обычным и характерля металлов железной группы, где электроосаждение всегда сопровождается стным выделением водорода [2]. Последнее обстоятельство благоприятствует у pH католита в щелочную область и гидролизу солей с образованием гидроокиі основных соединений металлов [3]. Особенно заметные концентрационные изния, вызываемые электродной поляризацией и совместным разрядом ионов водо, наблюдаются в случае применения больших плотностей тока, близких и равных ельным.

Из-за резкого снижения концентрации ионов железа в пограничном с катодом слое зора и образования здесь коллоидных взвесей кристаллы в предельных условиях иваются в форме папоротникообразных дендритов с хрупкими игольчатыми ответиями. В таком случае изменение фактической активной поверхности электродов гает таких размеров, при которых обычные методы исследования электродной ризации [4] становятся непригодными.

Наиболее подходящим для изучения методом, свободным от ошибок, связанных точным определением истинной плотности тока, является, по-видимому, метод едования катодных процессов при постоянном потенциале с одновременным опдением выходов по току металла и водорода [5].

Вывод уравнения для распределения тока при совместном разряде ионов был преден О. А. Есиным [6]. Из этой теории следует, что выходы по току железа ($A$) дорода ($1-A$) пропорциональны токам, потребляемым ионами, т. е.

$$\frac{A}{1-A}=\frac{I_{\mathrm{Fe}}}{I_{\mathrm{H}}}. \tag{1}$$

В настоящее время можно считать установленным, что поляризация при разряде ов водорода и железа, по крайней мере, при осаждении железа в компактной форме обусловлена недостаточной скоростью перехода электронов с металла на ионы, оложенные в адсорбционной части двойного слоя. Таким образом между током отенциалами устанавливаются известные соотношения:

$$\varphi_{\mathrm{H}}=a_{\mathrm{H}}+\frac{RT}{\alpha_{\mathrm{H}}F}\lg I_{\mathrm{H}} \tag{2}$$

$$\varphi_{\mathrm{Fe}}=a_{\mathrm{Fe}}+\frac{RT}{\alpha_{\mathrm{Fe}}zF}\lg I_{\mathrm{Fe}} \tag{3}$$

следовательно,

$$\frac{A}{1-A}=k\cdot 10^{-(\alpha_{\mathrm{Fe}}z-\alpha_{\mathrm{H}})\frac{F}{RT}\varphi} \tag{4}$$

ределяя зависимость $A$, $\lg\frac{A}{1-A}$ и $I$ от $\varphi$, можно получить данные, характеющие особенности катодного процесса в широкой области плотностей тока при обраании как компактного, так и порошкообразного осадка. Последнее обстоятельство яется особенно важным, так как область предельных токов наименее изучена. оме того, представляется возможным выяснить некоторые специфические особенти, сопровождающие образование адсорбционных слоев на границе фаз металл — твор. Адсорбционные явления в ряде случаев оказывают исключительное влияние свойства и структуру катодного осадка [7].

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучение электродной поляризации при осаждении железа из его сернокисл растворов было осуществлено при помощи катодного вольтметра, схема которого п водится на рис. 1.

Для каждого значения напряжения, подаваемого на электролизер, миллиамп метром определялась сила тока. При этом общий ток, идущий через делитель нап жения, значительно превышает ток, ответвляющийся на электролизер. Указан

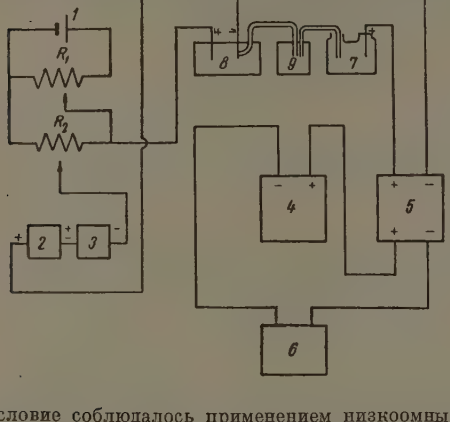



Рис. 1. Схема измерения поляри ции с катодным вольтметром: 1 селеновый выпрямитель 6V/1 2 — кулонометр; 3 — миллиамп метр 1,5; 15, 150 и 1500 mA; 4—мил вольтметр; 5 — усилитель т ЛЛПУ-1; 6 — магазин сопротив ний; 7 — каломельный электр 8 — электролизер; 9 — промежут ный сосуд; $R_1$ и $R_2$— низкоомн реостат

условие соблюдалось применением низкоомных реостатов $R_1$ и $R_2$, обеспечиваю плавное регулирование тока. Оба реостата включались потенциометрически.

Электролизером служила стеклянная прямоугольная кювета емкостью 250 анодом — пластинка из мягкого железа «армко». Катодные устройства в зависимо

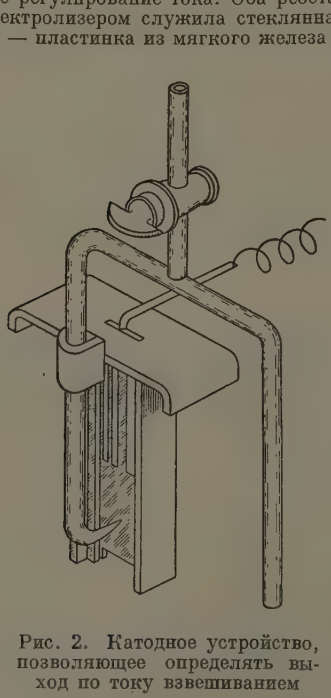


Рис. 2. Катодное устройство, позволяющее определять выход по току взвешиванием

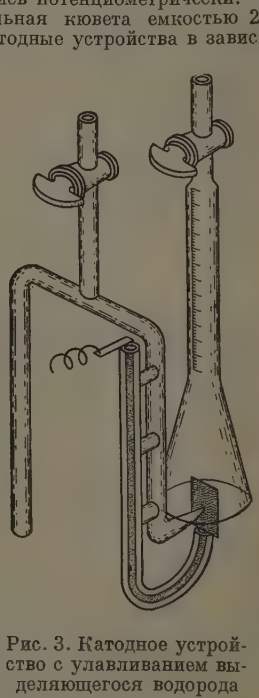


Рис. 3. Катодное устройство с улавливанием выделяющегося водорода

от метода определения выходов по току — весового или объемного — менялись случае весового определения выхода по току катод электролизера (рис. 2) жес фиксировался в специальной плексигласовой обойме, которая имела пазы, обле ющие снятие катода для взвешивания. Электролитический ключ, соединяющий элек

) с промежуточным сосудом, заполнялся раствором KCl. Капилляр плотно при-
лся к катоду и фиксировался в строго определенном положении. Приведенная
трукция катодного устройства позволяла осуществить измерения с минимальными
ескими потерями между кончиком электролитического ключа и поверхностью
да. При необходимости определения выхода по току по водороду над катодом по-
лась бюретка с воронкой (для сбора газа), заполненная электролитом.
Катодное устройство такого типа приведено на рис. 3.
Измерения проводились при вполне определенной температуре, для чего электро-
р, каломельный электрод, газовый и медный кулонометры термостатировались
±0,2°C).
Разность потенциалов, устанавливающаяся между катодом и насыщенным кало-
ным электродом (электрод сравнения), подавалась на электронный усилитель *5*,
ненный с магазином сопротивления *6* и стрелочным гальванометром.
Ход исследования сводился к следующему.
Предварительно градуировался катодный вольтметр, для чего к выходным клем-
усилителя подключался элемент Вестона, э. д. с. которого равнялась 1,0183 V.
м, меняя сопротивление мостика *6*, стрелку гальванометра устанавливали на оп-
ленном делении, которое отвечало напряжению в 1,0183 V. Таким образом опре-
ли цену деления гальванометра.
После установления определенного потенциала принятое значение его в дальней-
поддерживалось неизменным при помощи реостатов $R_1$ и $R_2$. Опыт показал, что
ение схемы с катодным вольтметром позволяет с достаточной точностью следить
зменением потенциала во времени и поддерживать его в процессе измерений по-
нным.
Длительность опытов была различной в зависимости от величины и изменения
, применяемого при электролизе. Иногда для получения вполне четких воспроиз-
мых результатов требовалось весьма долго (примерно в течение 8—10 час.) выдер-
ать электроды при постоянном напряжении. Минимальное время определения од-
точки длилось примерно 30 мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Снятие кривых $A = f(\varphi)$ осуществлялось в растворах $FeSO_4 \cdot 7H_2O$—200 *г/л*
pH в диапазоне 2,2—3,2.
Как следует из экспериментальных данных (рис. 4), катодные потен-
лы, соответствующие максимальному выходу по току железа (90—92%),
щаются с уменьшением pH на единицу в сторону электроотрицатель-
значений примерно на 76 mV.
Визуальные наблюдения за структурой катодного осадка показали
графическое построение зависимости

$$\lg \frac{A}{1-A} = f(\varphi),$$

ведённое на рис. 5), что на первом участке ломаной прямой образуются
мпактные осадки железа столбчатой структуры. Вторая ветвь характе-
зуется образованием особенно высокодисперсных плотных отложений
леза неявно кристаллической формы. Третий, спадающий участок соот-
ствует образованию полидисперсного порошкообразного осадка железа.
Точки перехода, как и положение максимума на кривых $A = f(\varphi)$,
кономерно смещаются в сторону электроотрицательных значений по-
ициалов.
Обнаруженные явления связаны, по-видимому, не только с изменением
раствора, но и с заметными сдвигами, происходящими в ионном составе
толита и, в частности, с особенностями поверхностных гидроокисных
енок, образующихся вследствие нарушения равновесия и гидролиза
пей железа.
Опытные данные свидетельствуют (рис. 6), что pH гидратообразования
висит несколько от исходной концентрации закисного железа [8].
ростом содержания сульфата от 68 до 183 *г/л* pH начала образования
дратов снижалось с 6,4 до 5,3 единицы. Одновременно несколько пони-
ается и точка образования гидроокисей трехвалентного железа. Подоб-
я зависимость подтверждает, что коллоидные взвеси содержат не только

гидраты, но и основные соли железа; их наиболее вероятный состав (
дующий [9]:

$$FeSO_4 \cdot 2\,Fe(OH)_2\,(3\,FeO \cdot SO_4 \cdot 2\,H_2O).$$

Картина возникновения адсорбционных слоев, состоящих из гид
окисей и основных солей железа, может быть представлена следую

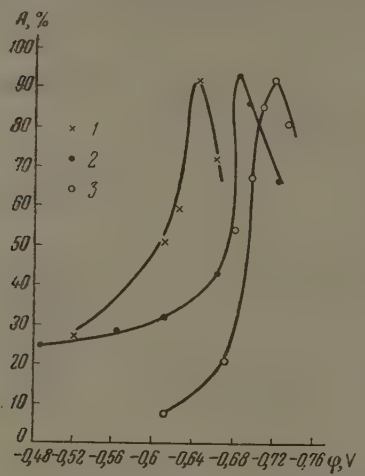



Рис. 4. Зависимость выхода металла по току от потенциала для раствора 200 *г/л* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ при pH: *1*—3,2; *2* — 2,5; *3* — 2,2

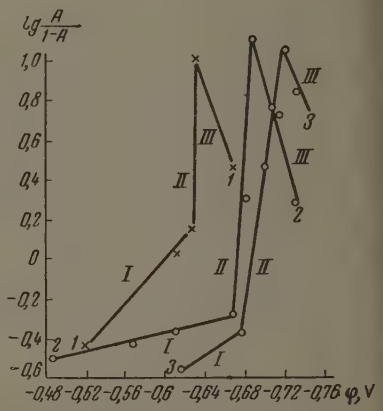



Рис. 5. Зависимость $\lg(A/1 - A)$—φ для раствора 200 *г/л* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ при pH: *1* — 3,2; *2* — 2,5; *3* — 2,2

образом. Первоначально мало растворимые соединения железа образу
в непосредственной близости к поверхности катода островки, цепоч
которые не связаны между собой и свободно перемещаются. Со времен
концентрация золя увеличивается, что приводит к ускорению его коа

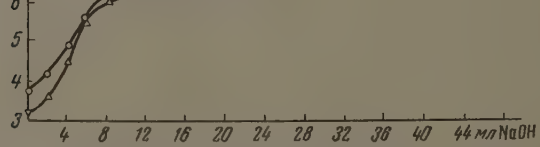



Рис. 6. Влияние концентрации на pH гидратообразования: *1*—68 *г/л* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; *2*—183 *г/л* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$

ляции. Таким образом создается сетчатая структура, и пленка станови
малоподвижной. Наконец, при большой концентрации гидроокиси ячей
сетки заполняются вновь образованными частицами, и пленка станови
сплошной, неподвижной *.

* Подобные изменения в структуре адсорбционных слоев, обнаружены с помо
электронного микроскопа.

следствие концентрационных изменений, происходящих в при-
родных слоях ванны, и пассивирования поверхности катода, ха-
р осадка железа по мере изменения плотности тока меняется. Как
отмечалось, при небольших плотностях тока осадок имеет столбчатую
ктуру. Этот диапазон, как это видно из водородной составляющей
вая 3, рис. 7), характеризуется относительно небольшими перенапря-
ями для водорода. Затем скорость разряда ионов железа заметно
чивается, при этом торможения электрохимических процессов,
ваемые образованием плот-
адсорбционных слоев (пле-
, состоящих из гидроокиси и
вных солей железа, настолько
тительны, что приводят к явно
женному качественному из-
нию свойств электродных осад-
(ветвь *II* на рис. 5).
драты окиси железа, находясь
оллоидном состоянии, выпол-
г в данном случае роль свое-
зного регулятора роста кри-
лов в сторону измельчения
ктуры катодных отложений.
людения за характером осадка
еза, получаемого до предель-
плотностей тока, показали,
при выделении компактного
еза в форме блестящего, мато-
или серого осадка, его микро-
уктура не имеет четко выражен-
кристаллической формы. Опре-
ющей здесь является энергия
ивации разряда ионов железа.
ледное обстоятельство может
ть подтверждено тем фактом, что
ктродная поляризация по своей

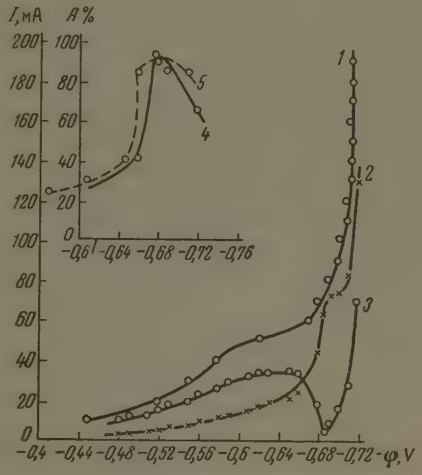



Рис. 7. Поляризационные кривые, полученные в растворе 200 *г/л* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ при pH = 2,5; *1* — общая; *2* — разряда ионов $Fe^{2+}$; *3* — разряда ионов водорода и зависимость выхода по току от потенциала; *4* — весовой метод; *5* — объемный метод

олютной величине не уступает той, которая обычно имеет место при ис-
льзовании растворов комплексных солей [4]. Так, например, в растворе
$SO_4 \cdot 7H_2O$ — 200 *г/л* при pH = 2,5 и плотности тока порядка 0,2 А/*см*$^2$
ляризация железного катода достигла 0,22 V. Увеличение поляриза-
я в присутствии пассивирующей пленки из гидроокиси трех- и двух-
тентного железа может быть объяснено, исходя из основного урав-
ния А. Н. Фрумкина для замедленного разряда:

$$I = kcl^{-Z\alpha_{Fe}F\varphi/RT} e^{-Z\alpha_{Fe}F\psi_1/RT}, \quad (5)$$

$\psi_1$ — адсорбционный потенциал, т. е. потенциал, устанавливающийся
расстоянии одного ионного радиуса от поверхности металла.

Адсорбция коллоидных частиц с образованием плотной пленки на
оде сдвигает $\psi_1$ потенциал в положительную сторону, вызывая общее
можение процесса.

Следовательно, в случае получения железа в компактной гладкой
рме торможение, оказываемое адсорбционными слоями (пленками),
рушает ионный обмен между металлом и раствором, затрудняет течение
ментарного электродного акта разряда катионов железа. С дальней-
м сдвигом равновесия гидролиза, при плотностях токов, близких к
дельным, характер образования адсорбционных слоев меняется.
стицы коллоидной взвеси больших размеров могут наслаиваться друг
друга, вследствие чего поверхностные слои приобретают рыхлую,
плотную структуру.

Образование адсорбционных слоев в форме коллоидных взвесей м
водит к глубоким изменениям химического состояния поверхности
талла. Помимо торможения электродных реакций объемистые коллоид
взвеси оказывают особенно существенное влияние на структуру и свойс
электролитических осадков. Кристаллы в предельных условиях принимо
своеобразную причудливую папоротникообразную форму. Подробн
анализ характера катодных процессов и электродной поляризации
плотностях тока, близких к предельным, удалось осуществить в том случ
когда по экспериментально найденным суммарным поляризационным к
вым, осложненным совместным разрядом ионов водорода и корроз
железа, были построены кривые, характеризующие разряд ионов жел
и водорода по отдельности. Соответствующие пересчеты осуществлял
путем умножения выхода по току железа и водорода на отвечающие
значения общего тока, устанавливающегося при определенном потенци
[10]. На рис. 7 представлены для иллюстрации сказанного результа
одного из опытов. Здесь верхняя кривая *1* суммарная описывает совм
ный разряд ($Fe + H_2$), а кривые *2* и *3* характеризуют собой выделе
металлического железа и водорода.

Как видно из рис. 7 (кривая *2*), для железа имеется неявно выражен
предельная плотность тока (при 70 mA). Было одновременно выясне
что ток, идущий на разряд ионов водорода (кривая *3*), первоначал
растет, затем после некоторого максимума начинает падать. Достигаем
при этом минимум зависимости $I - \varphi$ для водорода (при 0,68 V) хоро
совпадает с потенциалом, при котором на кривой *2*, характеризующ
разряд ионов железа, появляется площадка предельного тока. Нетруд
заметить, что минимум на водородной составляющей точно соответству
максимальному выходу по току железа (см. графическое построение э
зависимости в верхнем левом углу рис. 7).

Неявное выражение для $I_{пр}$ для железа может быть объяснено дву
обстоятельствами.

Во-первых, в предельных условиях, вследствие преобладания к
центрационной поляризации имеет место избирательное развитие гран
кристаллов на тех участках поверхности, которые несколько выдают
в глубь раствора и являются наиболее доступными. В результате спе
фического роста кристаллов поверхность порошкообразного железно
катода увеличивается настолько, что перенапряжение водорода рез
уменьшается.

Во-вторых, порошкообразные осадки, из-за пассивирования и части
ного внедрения в них гидроокисей и основных солей железа, постепен
теряют электрическую связь с катодом, вследствие чего, наряду с час
цами металла, которые ссыпались на дно электролизера, подвергают
интенсивной коррозии в кислом сернокислом электролите. Оба эти факто
приводят к бурному газовыделению, что и выражается в почти вертикал
ном подъеме кривой *3* для разряда ионов водорода (после достижения п
дельных условий) (рис. 7).

Энергичное выделение водорода также препятствует образован
плотных пассивирующих катод гидроокисных пленок. Поэтому тормож
ние роста граней происходит главным образом не потому, что гелеобра
ные гидраты окиси и основные соли железа оседают на частицах металл
но вследствие того, что мицеллы малорастворимых соединений желе
скопляются в слое раствора у граней и мешают подходу ионов желе
к растущим центрам. Усиленное барботирование электролита водород
является одновременно причиной разрыхления прикатодной пленки
активации диффузионных процессов в слоях, прилегающих к растущ
граням.

Изложенные соображения позволяют объяснить тот эксперимента
ный факт, что уже при достижении предельных условий становит
вновь возможной усиленная кристаллизация металла на катоде с появл

м свежих дисперсных отложений железа в форме игольчатых микро-дритных образований. Новые иглы и дендриты появляются и растут ругих направлениях до тех пор, пока на пути их продвижения не никает свежеобразованная коллоидная взвесь, препятствующая до-же ионов к активным центрам, и т. д. Подобное переходящее пассиви-ание и торможение процесса приводят к образованию порошкообразных родендритов или агрегатов кристаллов, плохо связанных друг с другом поверхностью катода.

Высказанная точка зрения на механизм образования порошковых осадков опро-ает взгляды О. К. Кудры [11], который объясняет появление дисперсных отложений высоких плотностях тока разрядом сложных комплексных ионов (типа автоком-ксов).

Полученные экспериментальные данные лишний раз подтверждают теорию, со-сно которой полидисперсные губчатые отложения металлов получаются при дости-ии предельной плотности тока и связаны с интенсивным выделением водорода на оде. Действие водорода рассматривается при этом не как причина напряженного тояния осадков, но как фактор, приводящий к изменению pH католита и вызываю-й образование коллоидных соединений железа в малорастворимой форме, и обла-щих характерными свойствами геля. Концентрирование гидроокисей и основных ей металла вблизи растущих граней нарушает нормальный рост их в предельных ловиях, т. е. приводит к периодическому солеобразованию. Достижение предельной отности тока связано с замедленной доставкой ионов к центрам кристаллизации. этому образование дендритных порошкообразных отложений сопровождается всег-наряду с химической, и концентрационной поляризацией.

Суммарная поляризация (химическая и концентрационная), сопро-ждающая электролитическое осаждение железа в порошкообразной рме, при плотностях тока, близких равных предельным, подчиняется авнению:

$$\varphi = a + b \lg\left(1 - \frac{I}{1-(I/I_{пр})}\right), \quad (6)$$

го и выражается прямолинейной висимостью между

$$\varphi \text{ и } \lg \frac{I}{1-(I/I_{пр})}$$

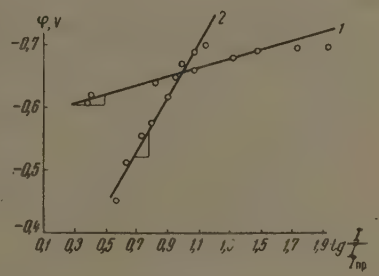



Рис. 8. Зависимость $\lg[I/1-(I/I_{пр})]$ от $\varphi$ для раствора 200 *г/л* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$: *1* — pH = 2,2; *2* — pH = 2,5

рис.8). Полученные результаты ука-ывают на достаточную объективность етода поляризационных кривых, нятых при постоянном потенциале, учетом выхода по току железа и водорода. После достижения максимума ыхода по току железа, что соответствует предельному току, подача ионов елеза из глубины раствора становится основным лимитирующим факто-ом, регулирующим процесс. В таком случае равномерный рост граней ристаллов и образование центров кристаллизации становятся невозмож-ыми, происходит избирательное развитие наиболее активных участков.

Важное значение при этом, как и в случае образования компактного адка железа, имеют адсорбционные явления, которые выражаются концентрировании коллоидной взвеси на путях подхода ионов к астущим центрам и в торможении процесса кристаллизации. Здесь мы це раз обращаем внимание на то, что в предельных условиях тормо-ение роста грани заключается не в том, что на нее оседают коллоид-ые мицеллы, но в том, что вследствие преобладающего выделения азообразного водорода на катоде и интенсивного барботирования раствора одородом коллоидные взвеси оттесняются и скопляются в слое раствора близи активно растущих граней, мешая подходу ионов. Таким образом, корость роста боковых граней кристаллов будет значительно уменьшена,

либо полностью прекращена. Наряду с этим перемешивание электроли создает условия, при которых в других участках катодной поверхнос возникают слои раствора с повышенной концентрацией ионов, а з значит, что на таких участках должна наступить усиленная кристалли ция. Последняя и проявляется в форме локальных ветвистых образовани

## ВЫВОДЫ

1. При изучении катодных реакций в процессе электроосажден железа применена методика исследования поляризационных кривых п постоянном потенциале, с одновременным определением выхода по ток Показано, что избранная методика может быть применена в широк диапазоне плотностей тока, вплоть до предельных, так как она свобо на от ошибок, связанных с неточным определением истинной поверхнос электрода.

2. Кривая $A = f(\varphi)$ имеет максимумы, закономерно смещающие в сторону электроотрицательных значений потенциалов с повышени кислотности, что объясняется сдвигами, происходящими в равновеси гидролиза солей железа.

3. Катодная поляризация при электроосаждении железа в компактно форме имеет явно выраженный химический характер и зависит от свойст и строения адсорбционной пленки, образованной из малорастворимы гидроокисей и основных солей железа. Плотная, пассивирующая като пленка регулирует рост кристаллов, вследствие чего микроструктур осадка не имеет четко выраженной кристаллической формы (от малых д предельных плотностей тока).

4. Показано, что микродендритная структура порошкообразног железа появляется только при высоких (предельных) плотностях тока является следствием усиленного выделения водорода и концентрировани коллоидной взвеси вблизи растущих граней. Из-за переходящего пасси вирования появляется возможность периодического роста кристалло в виде ветвей, дендритов

5. Катодная поляризация при электроосаждении железа в порошко образной дендритной форме, т. е. в предельных условиях, складывается из химической и концентрационной и подчиняется уравнению

$$\varphi = a + b \lg \frac{I}{1 - (I / I_{\text{пр}})},$$

которое хорошо согласуется с опытными данными.

Уральский политехнический институт
Свердловск

Поступила
14.V.1956

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Ройтер, Б. А. Юза и Е. С. Полуян, Журн. физ. химии, 13 605, 1939.
2. А. И. Левин и А. И. Фаличева, Журн. физ. химии, 28, 1652, 1954 29, 95, 1955.
3. Х. Т. Бриттон, Водородные ионы, ОНТИ, 1936.
4. А. И. Левин, Труды Уральск. индустр. ин-та, сб. 27, 3, 1947; А. И. Леви и В. И. Сотникова, Журн. физ. химии, 13, 661, 1943.
5. Е. А. Укше и А. И. Левин, ДАН, 100, 943, 1955.
6. О. А. Есин, Труды Уральск. индустр. ин-та, сб. 27, стр. 52, 1947.
7. А. И. Левин, Е. А. Укше и В. С. Колеватова, Журн. физ. химии 28, 116, 1954.
8. А. И. Левин и С. А. Пушкарева. Журн. прикл. химии, 29, 1223, 1956
9. В. Л. Хейфец и А. Л. Ротинян, Журн. общ. химии, 24, 930, 1954.
10. О. А. Есин и А. И. Левин, Журн. общ. химии, 6, 1539, 1939.
11. О. К. Кудра, Журн. физ. химии, 9, 286, 1937; 12, 148, 1938; Журн. прикл химии, 20, 1176, 1947; 21, 289, 1948.

# ADSORPTION PHENOMENA AND CATHODIC PROCESSES INVOLVED IN THE ELECTRODEPOSITION OF IRON BOTH IN THE COMPACT FORM AND AS A POWDER

*A. I. Levin* and *S. A. Pushkareva* (*Sverdlovsk*)

Summary

The method employed by the authors in studying the cathodic reactions involved he electrodeposition of iron was to investigate the polarization curves at a constant ential simultaneously determining the currentefficenly. This method is applicable hin a wide range of current densities, up to the density limit, for it is free from the ors connected with inaccurate determination of the true electrode surface.

Curve $A = f(\varphi)$ has a maximum, which is regularly displaced towards electronega- e potential values as acidity grows. This is due to equilibrium shifts in iron salt lrolysis, which tend to offset the catholyte alkalization.

When iron is deposited in a compact form the cathode polarization is distinctly che- cal in nature and depends on the properties and structure of the adsorption film formed m poorly soluble hydroxides and basic iron salts. The dense passivating cathode film ıtrols the growth of crystals; therefore the precipitate microstructure is not distinctly stalline (for small to limiting current densities).

In the iron powder, microdendrite structure appears only with high (limiting) rent densities, being due to an intense liberation of hydrogen and the concentration a colloidal suspension about the growing faces. Owing to the transitional character the passivation in this case there is opportunity for a periodical growth of crystals in form of dendrites.

When iron is deposited as a powder in the form of dendrites, the cathode polariza- n under these limiting conditions is at once a chemical and a concentrational process, ying the equation

$$\varphi = a + b \lg \frac{I}{1 - \frac{I}{I_{\lim}}} .$$

ich is in good agreement with the experiment.

# О ЗАВИСИМОСТИ ТОЧЕК НУЛЕВОГО ЗАРЯДА НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ ОТ pH

*В. Л. Хейфец и Б. С. Красиков*

Развитие теоретической электрохимии за последние годы в значительной степе обязано своими успехами широкому применению понятия о точках нулевого заря металлов для объяснения новых опытных данных [1]. Отчетливо выявилось значен точек нулевого заряда металлов при изучении электроосаждения металлов в прису ствии поверхностно-активных веществ [2], при изучении восстановления анионо [3], при исследовании электровосстановления органических веществ [4]; дости нуты значительные успехи в изучении строения двойного слоя [5] и т. д.

Рядом авторов были разработаны и успешно применены различные методы изм рения точек нулевого заряда металлов [6—10]; среди них не последнее место занима метод комбинированного моста на переменны токах [8]; этим методом были измерены точк нулевого заряда ртути [5, 8], свинца [8], кадми и таллия [11] и железа [12] в разбавленны растворах электролитов.

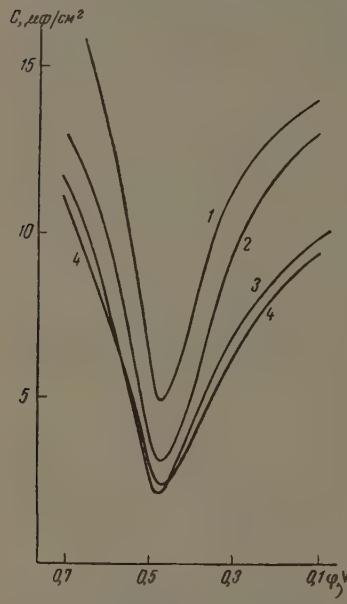



Рис. 1. Кривые емкость — потенциал платинового электрода в 0,02 $N$ $H_2SO_4$: *1* — при 50 *гц*; *2*—при 1000 *гц*; *3*—при 10 000 *гц*; *4* — при 100 000 *гц*

Метод измерения емкости двойно слоя в разбавленных растворах был та же применен [5] для измерения адсор ционных потенциалов и использован наших работах [13] для той же цел Однако при этих измерениях мы столкну лись с фактом изменения потенциала точк минимума емкости на платиновом электро де в зависимости от pH раствора, в которо проводились измерения.

В связи с этим возникал вопрос, отв чают ли измеренные нами значения точе минимумов емкости потенциалам нул вого заряда платины или нет. Для уто нения опытных данных был проведен цель ряд специальных измерений.

Методика эксперимента в данной работе с вершенно аналогична применявшейся нами р нее [13].

С целью проверки методики измерений бы измерены значения потенциала точки минимум емкости платинового электрода в 0,02 $N$ $H_2S$ при различных частотах переменного то (рис. 1). Из данных, приведенных на рисун вытекает, что положение минимума емкости с ч стотой переменного тока не меняется, в связи чем безразлично, при какой частоте проводить измерения; мы в своей работе ост новились на частоте 50 *гц*.

На рис. 2 приведены результаты измерений емкости двойного сл на платиновом электроде в растворах серной кислоты различной конце трации. Обращает на себя внимание тот факт, что в достаточно концентр рованных растворах (0,22; 2 $N$) точка перегиба кривой емкости, лежащ между катодной и анодной площадкой и в первом приближении совпада щая с точкой нулевого заряда, не остается при одном и том же потенциал

ещается при переходе к более разбавленным растворам в сторону щательных значений потенциала.

Точно так же смещается в сторону отрицательных значений потенциала чка минимума емкости в разбавленных растворах (кривые *3* и *4*, рис. 2) мере уменьшения концентрации оты.

С другой стороны, результаты ерений емкости двойного слоя на тном и медном электродах (рис. 3 ) показывают, что смещения по- кений перегиба кривых емкость — енциал в концентрированных и имумов емкости и в разбавленных творах не происходит.

Такое же положение наблюдалось измерении емкости двойного слоя монокристаллическом цинке с. 5). Однако в концентрирован- растворе кривая емкость — по- циал имеет несколько необычный , связанный с окислением поверх- ти монокристалла при умеренной дной поляризации. Начинающий- подъем кривой при переходе от ионной обкладки двойного слоя к онной сменяется резким падением кости двойного слоя за счет обра- ания окислов цинка; дальнейший ъем кривой емкость — потенциал обусловлен ионизацией цинка (анод- й процесс). Сейчас для нас важно, что положение перегиба на кривой

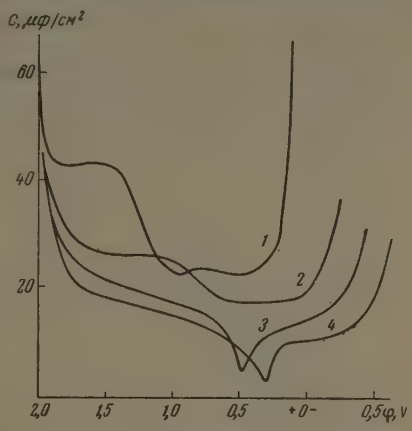



Рис. 2. Кривые емкость — потенциал платинового электрода в $H_2SO_4$ различной концентрации: *1*—2*N*; *2*—0,22 *N*; *3* — $H_2SO_4$, pH = 1,98; *4* — $H_2SO_4$, pH = 2,94

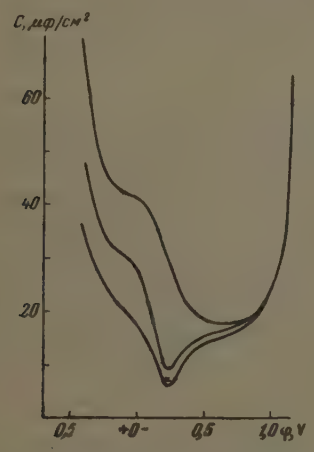



Рис. 3. Кривые емкость — потенциал ртутного электрода в $H_2SO_4$ различной концентрации. Сверху вниз: *1* — 2*N*; *2* — 0,02 *N*; *3* — 0,002 *N*

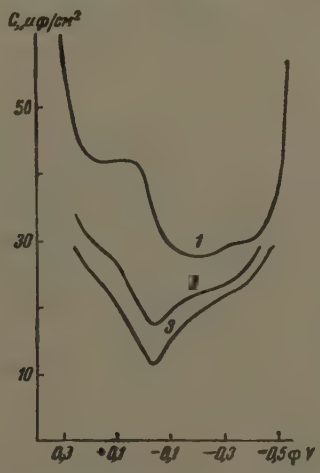



Рис. 4. Кривые емкость — потенциал медного электрода в $H_2SO_4$ различной концентрации: *1*—2 *N*; *2* — 0,02 *N*; *3* — 0,002 *N*

кость — потенциал в разбавленном растворе в первом приближении падает по положению с точкой минимума емкости в концентрированном творе. В связи с различием в поведении разных металлов при измерениях

емкости двойного слоя в растворах различной концентрации возникал необходимость дополнительной проверки влияния pH на положени кривых зависимости емкости от потенциалов.

Измерения в растворах с одним значением pH, но при различных общи концентрациях электролита, проведенные с платиновым электродом дают однозначный ответ на интересующий нас вопрос — действительно при одном значении pH (рис. 6) перегиб кривой емкость — потенциа в концентрированном растворе и минимум емкости в разбавленном при ходятся на одно значение потенциала; положение минимума емкости таким образом, зависит только от pH раствора.

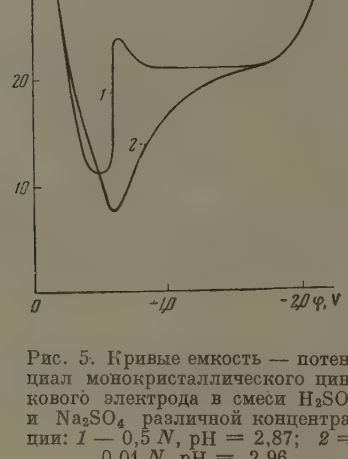



Рис. 5. Кривые емкость — потенциал монокристаллического цинкового электрода в смеси $H_2SO_4$ и $Na_2SO_4$ различной концентрации: *1* — 0,5 *N*, pH = 2,87; *2* = 0,01 *N*, pH = 2,96

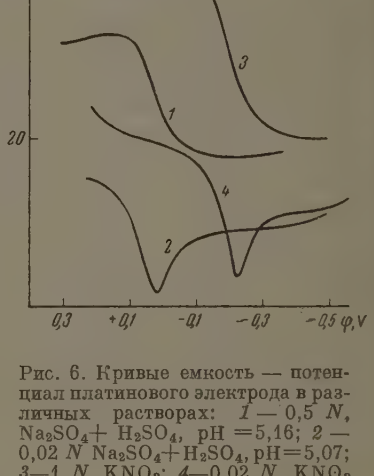



Рис. 6. Кривые емкость — потенциал платинового электрода в различных растворах: *1* — 0,5 *N*, $Na_2SO_4 + H_2SO_4$, pH = 5,16; *2* — 0,02 *N* $Na_2SO_4 + H_2SO_4$, pH = 5,07; *3* — 1 *N* $KNO_3$; *4* — 0,02 *N* $KNO_3$

В нашей работе мы наблюдали близость потенциала точки перегиб на кривой $\varphi$ — $c$ с потенциалом точки минимума емкости в разбавленно растворе на примере медного электрода (рис. 4), а также при всех измере ниях с металлами, не адсорбирующими водород (Ag, Cd, Zn).

Таким образом можно считать, что в результате проведенных измерени установлено: минимальное значение емкости, измеренной на платиново электроде, отвечает точке нулевого заряда этого металла. Наиболее ве роятным является предположение, что изменение точки нулевого заряд платины с изменением pH обусловлено изменением количества адсорби рованного на поверхности платины водорода (или абсорбированног объемом). Это положение представляется тем более справедливым, есл учесть, что мы не достигали равновесных условий, отвечающих платине насыщенной водородом.

Здесь уместно отметить методику проведения опытов: платиновый электро перед измерением кривой емкость — потенциал предварительно катодно поляриз вался при $D_k = 0{,}25$ mA/см² точно в течение 1 часа, после чего проводилось измерени кривой с продолжительностью не более 15 мин. Такая же методика применялась и дл всех других электродов.

По-видимому, можно считать, что любой фактор, способный измени энергию выхода электрона из металла, будет менять и положение точк нулевого заряда металла; к числу таких факторов следует отнести: 1) струк туру металла (поли- и монокристалл); 2) наличие примесей в металл

угие металлы, адсорбированные газы); 3) наличие окисных пленок на алле; 4) наличие адсорбционных слоев кислорода и водорода; 5) нали- адсорбционных слоев поверхностно-активных веществ.

Последний факт был нами использован для измерения $\psi$-потенциалов. личие окисных слоев на металле является, по-видимому, причиной спеха при измерении точек нулевого заряда таких металлов, как хром антал; ввиду различия в строении сных слоев на отдельных образ- и, кроме того, изменения коли- тва окислов на металле при различ- х потенциалах, воспроизводимых дан- х по точкам нулевого заряда этих таллов получить не удалось.

Относительно влияния структуры талла можно указать на результаты мерений на монокристалле цинка ань 0001): полученное нами значение цинка, равное—600 mV, нескольк- отличается от общепринятого в ли- атуре $\psi_{н.з.} = -630$ mV, взятого из зличных источников [3,14,15].

Влияние же адсорбированного на по- хности металла водорода можно объ- ить созданием скачка потенциалов счет образования диполей, по ана- гии с кислородом, адсорбирующимся поверхности металла в виде диполей, бо влиянием растворенного в объеме талла водорода на работу выхода ктрона.

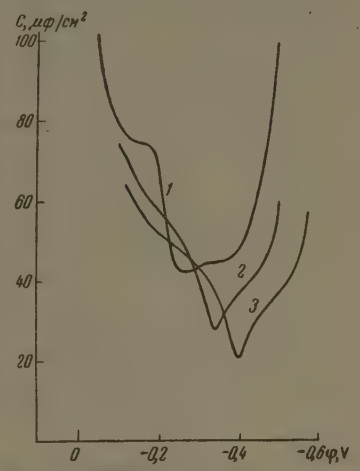



Рис. 7. Кривые емкость — потенциал кобальтового электрода в $H_2SO_4$ различной концентрации: *1* — 2*N*; *2* — $H_2SO_4$, pH = 1,17; *3* — $H_2SO_4$, pH = 2,06

Для подтверждения высказанных ше соображений о влиянии водо- да были проведены измерения точки минимума емкости в растворе с по- оянным значением pH при различных насыщениях платины водородом.

С этой целью была сконструирована ячейка с платиновым электродом, впаянным иде диска в торец стеклянной трубки-ячейки. Поляризуя такой электрод с тыльной роны при различных условиях, мы создавали различные насыщения платины во- родом и различную концентрацию его на поверхности лицевой стороны электрода за счет диффузии водорода через тонкий платиновый диск. Измерения точек нулевого заряда проводились с лицевой стороны в разбавленном растворе серной кислоты с постоянным pH (pH=1,98). Некоторые результаты этих измерений приведены в таблице.

| Условия поляризации платинового электрода с тыльной стороны | | Количество электричества, кулоны | Значения $\varphi_{н.з.}$, mV |
|---|---|---|---|
| время, мин. | сила тока, mA | | |
| 30 | 3 | 5,4 | + 506 |
| 26 | 6 | 9,3 | + 630 |
| 24 | 10 | 14,4 | + 710 |
| 20 | 15 | 18 | + 830 |
| 16 | 30 | 28,8 | +1095 |

На основании приведенных в таблице данных можно качественно, но вполне однозначно, охарактеризовать влияние адсорбированного водорода на положение точки нулевого заряда платины — действительно, с увеличением концентрации водорода в платине и на ее поверхности имеет место сдвиг точки левого заряда платины в сторону более положительного значения тенциала. Интересно отметить, что наблюдается линейная зависимость жду количеством электричества, затраченного на насыщение водоро- м, и потенциалом точки нулевого заряда платины.

Естественно, возникло предположение о том, что данная закономер- сть изменения точки нулевого заряда с изменением количества адсор-

бированного водорода на поверхности металла должна быть справедлив для всех металлов, способных адсорбировать водород. Проведенные и мерения на кобальтовом электроде в растворах с различным pH (рис. подтвердили правильность нашего предположения. Аналогичная же зав симость получена нами для палладия.

В заключение на рис. 8 суммирован весь материал по зависимост точек нулевого заряда от pH. На рисунке приводятся данные, получе ные при измерении в растворах суммарной концентрации 0,02 $N$, но с ра

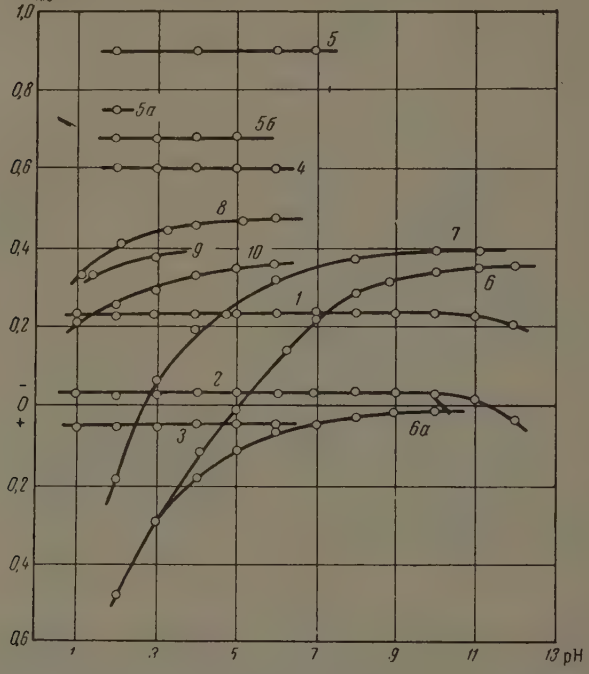



Рис. 8. Зависимость точки нулевого заряда от pH для различных металлов: *1* — ртуть, *2* — медь, *3* — серебро; *4* — цинк, *5*, *5а*, *5б* — кадмий, *6*, *6а* — платина; *7* — палладий; *8* — кобальт; *9* — железо; *10* — никель

личным значением pH, что достигалось комбинированием в нужных соот ношениях содержания $H_2SO_4$, $Na_2SO_4$ и NaOH. Для некоторых металло значения $\varphi_{н.з}$ при pH $\sim$ 1 получены по точкам перегиба кривой межд катодной и анодной площадками.

Для ртутного и медного электродов значения $\varphi_{н.з}$ получены в интер вале pH 1—12, для платинового электрода — при pH от 2 до 12 и т. д Для кобальтового, серебряного, кадмиевого и цинкового электродов м не могли измерить точки нулевого заряда при pH, бо́льших 6—7, что, по видимому, связано с возможностью гидратообразования или окислени в результате чего воспроизводимых данных получить не удалось.

Обращает на себя внимание факт наличия нескольких прямых завис мости $\varphi_{н.з}$ от pH для кадмиевого электрода. Полученные значения $\varphi_{н}$ 0,680; 0,75 и 0,9 V достаточно разбросаны. Причины этого явления в на стоящее время не ясны. Характерно, что для металлов, не адсорбирующи водород, таких как Hg, Cu, Ag, Zn, Cd, потенциал нулевого заряда н зависит от pH раствора.

ля металлов, способных адсорбировать водород, таких как Pd, Pt. , имеет место резко выраженная зависимость потенциала нулевого да от pH. При этом следует отметить, что для платины приводятся кривые $\varphi_{н.з}$—pH, полученные при одном и четырех часах предварительполяризации при $D_k = 0{,}25$ mA/*см*². Для низких значений pH кривые адают, в то время как для высоких значений pH имеет место достаточно ое расхождение кривых. По-видимому, при высоких значениях pH го часа предварительной поляризации недостаточно для насыщения рхности (или объема) водородом; правда, мы не располагаем данными, ывающими на то, что четырехчасовая предварительная поляризация аточна для насыщения водородом платины при всех значениях pH. оторый сдвиг значений $\varphi_{н.з}$ для ртутного и медного электродов при оких значениях pH в сторону более положительных значений потенциаможет быть обусловлен уменьшением специфической адсорбции $SO_4^{2-}$ ов.

Для сравнения на рис. 8 приведены данные по зависимости точек евого заряда от pH, взятые из других работ, а именно, для никеля [16] железа [12].

Из сопоставления данных для Co, Fe и Ni видно, что характер зависости $\varphi_{н.з}$ от pH для этих металлов один и тот же, и при этом сдвиг с pH для этих металлов значительно менее резко выражен, чем платины и палладия, что увязывается с данными, свидетельствуюми о меньшей способности железа, кобальта и никеля адсорбировать сорбировать) водород по сравнению с платиной и особенно паллам [17].

## ВЫВОДЫ

1. Показано, что точка нулевого заряда металлов, способных адсоровать водород, зависит от pH раствора.
2. Приведенные в работе данные позволяют полагать, что указанзависимость вызывается изменением с pH равновесного с раствором ичества, адсорбированного (или абсорбированного) водородом на меле.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила
17.V.1956

## ЛИТЕРАТУРА

Б. В. Эршлер, Успехи химии, 21, 237, 1952.
М. А. Лошкарев, А. М. Кривцов и А. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 23, 221, 1949.
Т. А. Крюкова, В. И. Мелик-Гайказян и А. П. Мартиросян, Труды Совещ. по электрохимии, М., 1949, стр. 315.
Л. И. Антропов, Труды Совещ. по электрохимии, Изд-во АН СССР, М., 1953, стр. 380.
А. Н. Фрумкин и М. А. Ворсина, ДАН, 24, 2918, 1939; Журн. физ. химии, 19, 171, 1945.
П. А. Ребиндер и Е. К. Венстрем, Журн. физ. химии, 19, 1, 1945.
М. А. Проскурнин, Журн. физ. химии, 3, 91, 1932.
Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 22, 925, 1948.
Н. А. Балашова и А. Н. Фрумкин, ДАН, 20, 449, 1938.
С. В. Карпачев и А. Г. Стромберг, Журн. физ. химии, 17, 1, 1943; 18, 47, 1944.
Т. И. Борисова и Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 24, 337, 1950.
Э. О. Аязян, ДАН, 100, 473, 1955.
Б. С. Красиков, Автореферат (дисс. канд.), ЛГУ, Л, 1953; В. Л. Хейфец и Б. С. Красиков, ДАН 94, 101, 1954; В. Л. Хейфец и Б. С. Красиков, ДАН, 94, 517, 1954.
С. Глестон, Введение в электрохимию, ИИЛ, М., 1951.

15. А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа, В. С. Багоцкий и Б. Н. Ка
нов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
16. В. Л. Хейфец и Л. С. Рейшахрит, Уч. зап. ЛГУ, сер хим. на
№ 169, 173, 1953.
17. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, ГХИ, М., 1949.

---

## THE RELATION OF THE ZERO CHARGE POINTS OF CERTAIN METALS TO P

*V. L. Keifets* and *B. S. Krasikov* (*Leningrad*)

Summary

Experiments made by the authors have shown that the zero charge point of me
capable of hydrogen adsorption depends on the pH of the solution. From the data refe
to in the paper this dependence appears to be due to the fact that the equilibrium amo
of hydrogen adsorbed, or absorbed, by the metal varies with the pH.

---

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕОРИИ ПОДОБИЯ ДЛЯ ОПИСАНИЯ СВОЙСТВ ЖИДКОСТЕЙ

## III. ПРЕДВЫЧИСЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН, ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ И ОРТОБАРИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ

*Л. П. Филиппов*

Способы экстраполяции давления насыщенных паров и плотности жидкостей, изложенные в [1], были основаны на соотношениях, полученных путем исключения характеристических параметров вещества. В статье [2] мы в то же время указывали и на другой путь — нахождение этих характеристических параметров на основании минимального числа экспериментальных данных. Согласно [2] критические величины $P_{кр}$, $V_{кр}$ и $T_{кр}$, так же как и определяющий критерий $A$, могут быть найдены по известному молекулярному весу и трем значениям: $y_1$, $x_2$ и $x_3$ двух свойств $y$ и $x$.

Пусть свойством $y$ является давление насыщенных паров $P$, а свойством $x$ — плотность жидкой фазы по линии насыщения. Очевидно, что в качестве исходного $y_1$ целесообразнее всего взять 1 *атм*, т. е. использовать значение температуры кипения. Температуры, при которых определены $x_2$ и $x_3$, т. е. $T_2$ и $T_3$, будем предполагать взятыми ниже точки кипения, что практически, конечно, наиболее удобно. Определим температурную зависимость давления насыщенных паров и критические $P$, $V$ и $T$ по данной $T_{кип}$ и двум значениям плотности при меньших температурах. Введем полидромный критерий $K$ [3, 4]

$$K = \frac{T\rho}{MP}, \tag{1}$$

($\rho$ — плотность жидкой фазы, $P$ — давление насыщенных паров). Его значение мы получим, исходя из опытных данных, если найдем значение $\rho_k$, относящееся к температуре кипения. На основании результатов [1] это вполне возможно, так как определение плотности при какой-либо температуре может быть достаточно уверенно выполнено при наличии двух значений плотности, т. е. $\rho_2$ и $\rho_3$, тем более, что здесь речь идет об экстраполяции не на слишком удаленную область температур. Согласно [2]

$$K = K\left(\frac{T}{T_{кр}}, A\right). \tag{2}$$

При известной величине определяющего критерия $A$ это соотношение может быть использовано для нахождения критической температуры. В силу этого первоочередной задачей является определение $A$. Для этой цели используем введенную в [1] функцию $\zeta$:

$$\zeta_1 = \frac{(\rho_2 - \rho_к)T_{кип}}{\rho_к(T_{кип} - T_2)}. \tag{3}$$

При помощи табл. 4 в в [1] эта величина может быть преобразована к другой величине — $\zeta$, соответствующей выбранному стандартному от-

ношению $T_{кр}/T_{кип} = 0{,}9$, которая согласно [2] должна быть функцией вида

$$\zeta = \zeta\left(\frac{T}{T_{кр}},\ A\right). \tag{4}$$

Исключив из (2) и (4) $T/T_{кр}$, получим

$$A = A(K, \zeta). \tag{5}$$

(Предполагается, что $K$ отнесено к $T_{кип}$.) Соотношение (5) таким образом позволяет определить величину критерия $A$ по значению полидромного критерия $K$ и величине $\zeta$, т. е. фактически по исходным $M$, $T_{кип}$, $\rho_2$ и $\rho_3$.

Зависимость (5) в форме $\lg A = f(\lg K, \zeta)$ дана в табл. 1.

Таблица 1

| $\lg K$ | $\zeta_{0,9}$ | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,40 | 0,42 | 0,44 | 0,46 | 0,48 | 0,50 | 0,52 | 0,54 | 0,56 | 0,58 |
| $\bar{3}$,5 | | | | | | 0,283 | 0,208 | 0,134 | 0,059 | $\bar{1}$,996 |
| $\bar{3}$,6 | | | | (0,340) | 0,263 | 0,187 | 0,113 | 0,038 | $\bar{1}$,965 | |
| $\bar{3}$,7 | | | 0,326 | 0,246 | 0,167 | 0,090 | 0,014 | | | |
| $\bar{2}$,8 | | 0,315 | 0,239 | 0,159 | 0,082 | 0,004 | | | | |
| $\bar{3}$,9 | 0,313 | 0,241 | 0,167 | 0,091 | 0,019 | | | | | |

Эта таблица получена на основании использования опытных данных для семи углеводородов. Таблица допускает линейную интерполяцию. После определения $A$ из табл. 1 на основании (2) может быть найдена величина критической температуры. Функция (2) в форме

$$\frac{T_{кр}}{T} = f(\lg K, \lg A) \tag{6}$$

уже была нами приведена ранее в работе [4].

Критическое давление $P_{кр}$ удобнее всего найти из соотношения

$$\frac{P}{P_{кр}} = f\left(\frac{T}{T_{кр}},\ A\right). \tag{7}$$

Функция (7) в форме

$$\lg \frac{P}{P_{кр}} = f\left(\frac{T_{кр}}{T},\ A\right) \tag{8}$$

также была приведена в работе [4].

После определения $A$, $T_{кр}$ и $P_{кр}$ (8) может служить для вычисления давления насыщенных паров при любой заданной температуре.

Для определения критической плотности можно было бы воспользоваться зависимостью

$$K_{кр} = \frac{T_{кр}\rho_{кр}}{P_{кр}M} = f(A). \tag{9}$$

Более точным, однако, является путь использования функции

$$\frac{\rho}{\rho_{кр}} = f\left(\frac{T}{T_{кр}},\ A\right). \tag{10}$$

оотношение (10) табулировано нами в форме зависимости

$$\frac{\rho}{\rho_{1,6}} = f\left(\frac{T}{T_{кр}},\ \lg A\right), \tag{11}$$

де $\rho_{1,6}$ — значение плотности при $T_{кр}/T = 1{,}6$. Использование $\rho_{1,6}$ вместо $\rho_{кр}$ значительно более удобно, так как $\rho_{кр}$ известно со значительно меньшей точностью. Таблица функции (12) (табл. 2) составлена по данным Юна для 8 углеводородов. Для определения $\rho_{кр}$ находим по известным $\rho$, $A$, $T$ и $T_{кр}$, $\rho/\rho_{1,6}$, а затем из последней строчки таблицы при $T/T_{кр} = 1$, $\rho/\rho_{1,6}$ и $\rho_{кр}$.

Таблица 2

| $T_{кр}$ | lg A | | | | $T_{кр}$ | lg A | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,000 | 0,100 | 0,200 | 0,300 | | 0,000 | 0,100 | 0,200 | 0,300 |
| 0,5000 | 1,0908 | 1,0896 | 1,0885 | 1,0874 | 0,8200 | 0,8300 | 0,8313 | 0,8326 | 0,8340 |
| 0,5200 | 1,0766 | 1,0756 | 1,0746 | 1,0736 | 0,8300 | 0,8193 | 0,8206 | 0,8220 | 0,8234 |
| 0,5400 | 1,0623 | 1,0615 | 1,0607 | 1,0598 | 0,8400 | 0,8082 | 0,8095 | 0,8110 | 0,8124 |
| 0,5600 | 1,0479 | 1,0473 | 1,0467 | 1,0460 | 0,8500 | 0,7967 | 0,7981 | 0,7997 | 0,8011 |
| 0,5800 | 1,0334 | 1,0330 | 1,0325 | 1,0321 | 0,8600 | 0,7848 | 0,7864 | 0,7881 | 0,7895 |
| 0,6000 | 1,0187 | 1,0185 | 1,0182 | 1,0180 | 0,8700 | 0,7724 | 0,7743 | 0,7761 | 0,7774 |
| 0,6200 | 1,0038 | 1,0037 | 1,0036 | 1,0035 | 0,8800 | 0,7595 | 0,7617 | 0,7637 | 0,7658 |
| 0,6400 | 0,9886 | 0,9887 | 0,9887 | 0,9888 | 0,8900 | 0,7460 | 0,7485 | 0,7504 | 0,7526 |
| 0,6600 | 0,9730 | 0,9733 | 0,9734 | 0,9736 | 0,9000 | 0,7318 | 0,7343 | 0,7362 | 0,7385 |
| 0,6800 | 0,9570 | 0,9575 | 0,9577 | 0,9581 | 0,9100 | 0,7168 | 0,7191 | 0,7212 | 0,7237 |
| 0,7000 | 0,9406 | 0,9413 | 0,9417 | 0,9423 | 0,9200 | 0,7007 | 0,7029 | 0,7051 | 0,7076 |
| 0,7200 | 0,9238 | 0,9246 | 0,9252 | 0,9259 | 0,9300 | 0,6835 | 0,6858 | 0,6882 | 0,6905 |
| 0,7400 | 0,9064 | 0,9074 | 0,9082 | 0,9091 | 0,9400 | 0,6654 | 0,6677 | 0,6700 | 0,6724 |
| 0,7600 | 0,8886 | 0,8897 | 0,8907 | 0,8918 | 0,9500 | 0,6458 | 0,6482 | 0,6505 | 0,6529 |
| 0,7700 | 0,8792 | 0,8804 | 0,8814 | 0,8825 | 0,9550 | 0,635(5) | 0,638(0) | 0,640(5) | 0,642(5 |
| 0,7800 | 0,8704 | 0,8710 | 0,8720 | 0,8731 | 0,9600 | 0,624 | 0,626(5) | 0,629 | 0,631 |
| 0,7900 | 0,8606 | 0,8614 | 0,8625 | 0,8636 | 0,9650 | 0,610(5) | 0,613 | 0,615(5) | 0,617(5) |
| 0,8000 | 0,8506 | 0,8516 | 0,8527 | 0,8540 | 0,9700 | 0,594 | 0,596(5) | 0,598 | 0,601 |
| 0,8100 | 0,8404 | 0,8416 | 0,8428 | 0,8442 | 1,0000 | 0,3575 | 0,3638 | 0,3702 | 0,3766 |

В качестве примеров использования описанного метода определения критических величин и давления насыщенных паров приводим табл. 3.

В соответствии с общей постановкой вопроса об определении критических величин рассмотрим случай, когда заданными являются два значения давления насыщенных паров и одно значение плотности. Исходными величинами будем считать $P_1$ (при $T_1$), $T_{кип}$, $\rho$ (при $T_0$). При этом $T_1 < T_{кип}$ и $T_0 \leqslant T_{кип}$, как это удобнее всего практически.

Метод, описанный в [1], позволяет по данным двум значениям давления насыщенных паров вычислить и значения этого давления при других температурах. На основании этого может быть вычислена величина

$$\zeta = \frac{\lg P - \lg P_0}{1 - (T_0/T)} \tag{12}$$

для конкретного фиксированного отношения $T_0/T = 1{,}1$. Далее, аналогично (5) может быть установлено соотношение

$$A = A(K, \xi), \tag{13}$$

дающее возможность непосредственного определения критерия $A$ (величина $K$ предполагается отнесенной к температуре $T_0$). Функция

$$\lg A = f(\lg K, \xi) \tag{14}$$

Таблица 3

| Хлорбензол * | | | Диэтиловый эфир ** | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Свойство | Вычислено | Опыт | Свойство | Вычислено | Опыт |
| $T_{кр}$ | 629,4 | 632,4 | $T_{кр}$ | 467,8 | 467,0 |
| $P_{кр}$ | 45,5 | 44,6 | $P_{кр}$ | 36,1 | 35,5 |
| $\rho_{кр}$ | 0,369 | 0,366 | $\rho_{кр}$ | 0,264 | 0,262 |
| $P_{50}$, *мм* | 40,2 | 41,5 | $P_{40°}$, *мм* | 19,6 | 19 |
| $P_{100°}$ | 291 | 293 | $P_{0°}$ | 182,4 | 185,3 |
| $P_{150°}$, *атм* | 1,59 | 1,59 | $P_{50°}$, *атм* | 1,65 | 1,68 |
| $P_{200°}$ | 4,76 | 4,63 | $P_{100°}$ | 6,29 | 6,39 |
| $P_{250°}$ | 11,2 | 10,9 | $P_{150°}$ | 17,2 | 17,48 |

* Исходные данные расчета:
т. кип. 132,1°, $\rho_{0°} = 1,1279$. $\rho_{100°} = 1,0193$.

** Исходные данные расчета:
т. кип. 34,6°, $\rho_{0°} = 0,7362$, $\rho_{30°} = 0,7019$.

Таблица 4

| ξ | lg K | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\bar{3},5$ | $\bar{3},6$ | $\bar{3},7$ | $\bar{3},8$ | $\bar{3},9$ | $\bar{2},0$ | $\bar{2},1$ |
| 4,5 | 0,282 | | | | | | |
| 4,6 | 0,226 | 0,309 | | | | | |
| 4,7 | 0,170 | 0,253 | | | | | |
| 4,8 | 0,114 | 0,198 | 0,280 | | | | |
| 4,9 | 0,058 | 0,142 | 0,225 | 0,302 | | | |
| 5,0 | 0,002 | 0,086 | 0,170 | 0,247 | 0,327 | | |
| 5,1 | | 0,031 | 0,115 | 0,193 | 0,272 | | |
| 5,2 | | | 0,060 | 0,139 | 0,217 | 0,301 | |
| 5,3 | | | 0,005 | 0,084 | 0,164 | 0,248 | |
| 5,4 | | | | 0,029 | 0,109 | 0,194 | 0,273 |
| 5,5 | 0,297 | | | | 0,055 | 0,138 | 0,219 |
| 5,6 | 0,224 | | | | 0,001 | 0,084 | 0,166 |
| 5,7 | 0,191 | 0,272 | | | | 0,031 | 0,113 |
| 5,8 | 0,138 | 0,219 | 0,300 | | | | 0,006 |
| 5,9 | 0,085 | 0,166 | 0,248 | | | | |
| 6,0 | 0,033 | 0,115 | 0,196 | 0,275 | | | |
| 6,1 | | 0,063 | 0,144 | 0,224 | 0,302 | | |
| 6,2 | | 0,010 | 0,092 | 0,171 | 0,251 | | |
| 6,3 | | | 0,040 | 0,121 | 0,201 | 0,274 | |
| 6,4 | | | | 0,069 | 0,149 | 0,222 | |
| 6,5 | | | | 0,017 | 0,099 | 0,174 | |
| 6,6 | | | | | 0,047 | 0,124 | |
| 6,7 | | | | | $\bar{1},997$ | 0,074 | |
| 6,8 | | | | | | 0,022 | |
| | $\bar{2},2$ | $\bar{2},3$ | $\bar{2},4$ | $\bar{2},5$ | $\bar{2},6$ | $\bar{2},7$ | |

приведена в табл. 4. Она получена на основании использования $P$ и $\rho$ величин для шести углеводородов.

После нахождения величины $A$ из этой таблицы дальнейшие вычисления аналогичны таковым в предыдущей задаче. При помощи функции (6) определяется величина критической температуры, затем по значениям

кции (8) —величина критического давления. Температурная зависи-
ть плотности и величина критической плотности находятся из табл 2.
Примеры практических расчетов по указанной схеме даны в табл. 5.
ращает на себя внимание близость вычисленных значений к результа-
вычислений в [1] (по двум значениям плотности).

Таблица 5

| Хлорбензол * | | | | Диэтиловый эфир ** | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| йство | Вычислено по нашему методу | Опыт | Вычислено по методу [5] | Свойство | Вычислено по нашему методу | Опыт | Вычислено по методу [5] |
| кр | 634, (7) | 632,4 | 638,0 | $T_{кр}$ | 465,7 | 467,0 | 468,6 |
| кр | 45,8 | 44,6 | 45,9 | $P_{кр}$ | 35,2 | 35,5 | 36,2 |
| кр | 0,370 | 0,366 | 0,366 | $\rho_{кр}$ | 0,264 | 0,262 | 0,261 |
| 60° | 1,0196 | 1,0193 | 1,014 | 0° | 0,7359 | 0,7362 | 0,737 |
| 50° | 0,961 | 0,9599 | 0,950 | $\rho_{50°}$ | 0,6776 | 0,6764 | 0,677 |
| 00° | 0,897 | 0,8955 | 0,894 | $\rho_{100°}$ | 0,609 | 0,6105 | 0,607 |
| 50° | 0,823 | 0,8196 | 0,819 | $\rho_{150°}$ | 0,517 | 0,5179 | 0,518 |
| 29,2° | 0,649 | 0,641 | 0,651 | | | | |

* Исходные данные расчета:
кип. 132,1°; $P_{100°} = 293$ *мм*, $\rho_{80°} = 1{,}0636$.
** Исходные данные расчета:
кип. = 34,6°; $P_{0°} = 185{,}3$ *мм*; $\rho_{20°} = 0{,}7135$.

В табл. 5 приведены для сравнения результаты вычислений для тех величин по методу Риделя [5], который также основывается на использовании однопараметрических безразмерных соотношений, представленных, однако, в практически иной форме. Расчет выполняется методом последовательных приближений при использовании тех же исходных величин. Результаты вычислений удовлетворительно согласуются с опытными, но несколько хуже, чем вычисления по нашему методу.

## ВЫВОДЫ

1. На основании соображений, изложенных в первом сообщении, предложен метод вычисления критических величин (температуры, давления и плотности) и температурной зависимости давления насыщенных паров нормальных органических жидкостей в интервале температур точки плавления до критической. Для расчета требуется знание температуры кипения и двух значений плотности при любых температурах (практически при температурах ниже температуры кипения).

2. Предложен метод вычисления критических величин и температурной зависимости ортобарической плотности по двум известным значениям давления насыщенных паров и одному значению плотности.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
18. V. 1956

## ЛИТЕРАТУРА

1. П. Филиппов, Журн. физ. химии, 31, 582, 1957.
1. П. Филиппов, Журн. физ. химии, 31, 1136, 1957.
1. П. Филиппов, Вестник МГУ, Серия физ.-мат. № 1, 111, 1956.
1. П. Филиппов, Вестник МГУ, Серия физ.-мат., № 2, 95, 1956.
. Riedel, Chem. Ingr. Techn., 27, 475, 1955.

## THE APPLICATION OF DIMENSIONAL ANALYSIS TO THE DESCRIPTION OF THE PROPERTIES OF LIQUIDS

### III PRECALCULATION OF CRITICAL QUANTITY PRESSURE OF SATURATED STEAM AN ORTHOBARIC DENSITY

*L. P. Filippov (Moscow)*

Summary

On the basis of the consideration reported earlier (see . . . . . ) the aut suggests a method for the calculation of critical values (temperature, pressure and d sity) and for the determination of the relationship between the saturated vapour pres and temperature in normal organic liquids for temperatures ranging from melting p to critical point. Required for the calculation is the knowledge of the boiling point of two density values at any temperatures (practically at temperatures lower than boiling point).

Another method proposed by the author is for the calculation of critical values for the determination of the relationship between orthobaric density and tempera from two given values of saturated vapour pressure and a density value.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗИ МЕЖДУ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬЮ АДСОРБЦИОННЫМИ И СЕНСИБИЛИЗИРУЮЩИМИ СВОЙСТВАМИ ОКИСИ ЦИНКА

## II. ЭЛЕКТРОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ZnO ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ*

*И. А. Мясников*

При освещении в области собственного поглощения пленки окиси инка с адсорбированным на ее поверхности кислородом наблюдается есорбция кислорода [1], которая приводит к увеличению концентрации лектронов в зоне проводимости полупроводника за счет электронов, анее захваченных кислородом. Согласно [2] процесс фотодесорбции, о-видимому, связан со следующей реакцией:

$$(Zn^{+}O_2^{-}) \xrightarrow{h\nu} Zn^{+} + e + O_2^{*}. \qquad (1)$$

Увеличение электропроводности ZnO с адсорбированным на ней кислородом при освещении в фоточувствительной области спектра происходит не только за счет реакции (1), но также и за счет диссоциации ионов $Zn^{+}$ по реакции [2]:

$$Zn^{+} \xrightarrow{\text{свет}} Zn^{2+} + e. \qquad (2)$$

Исследование собственного фотоэффекта окиси цинка, однако, показывает [1], что в присутствии хемосорбированного кислорода увеличение лектропроводности окиси цинка происходит в основном за счет реакции (2).

На рис. 1 показана зависимость ежду относительным приростом лектропроводности пленки ZnO при отодесорбции кислорода и интенсивностью света. Как видно из рисунка, орошо выполняется следующее уравнение:

$$\left(\frac{\Delta\sigma}{\Delta\sigma_{\text{макс}}}\right)^3 = r\left(\frac{I}{I_{\text{макс}}}\right), \qquad (3)$$

де $\Delta\sigma_{\text{макс}}$ — максимальное увеличение проводимости при интенсивности свещения $I = I_{\text{макс}}$ и давления кислорода $p = 1 \cdot 10^{-2}$ *мм*, $r$ — постоянная.

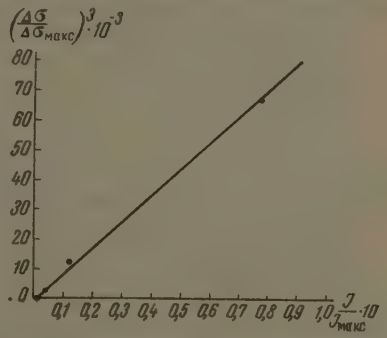



Рис. 1. Зависимость фотопроводимости ZnO в атмосфере кислорода ($p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-1}$ *мм* рт. ст.) при комнатной температуре от интенсивности освещения

Аналогичное выражение было получено Е. Моллво [3] для собственого фотоэффекта окиси цинка (в отсутствие газов на поверхности), е. для случая, когда прирост проводимости при освещении определяется еакцией (2).

* Часть материала настоящей статьи была доложена автором на VIII Всесоюзной онференции по полупроводникам в Ленинграде в 1955 г.

В работе [3] показано, что уравнение кинетики нарастания фотото в окиси цинка имеет следующий вид:

$$kt = \frac{1}{6}\ln\frac{1+(i/i_L)+(i/i_L)^2}{[1-(i/i_L)]^2} - \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\operatorname{arctg}\frac{2(i/i_L)+1}{\sqrt{3}} - \operatorname{arctg}\frac{1}{\sqrt{3}}\right),$$

где $k$ — постоянная величина, зависящая от величин темнового ток фототока $i_L$ и константы скорости реакции:

$$Zn^{2+} + e \rightarrow Zn^{+}.$$

Полученные нами экспериментальные данные по кинетике нарастан электропроводности за счет фотодесорбции кислорода также хорош согласуются с уравнением (4). В табл. 1 приведены относительные значени

Таблица 1

| $\frac{\sigma}{\sigma_ф}$ | $t$, сек | $k \cdot 10^4$ | $\frac{\sigma}{\sigma_ф}$ | $t$, сек. | $k \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,026 | 1,67 | 2,3 | 0,101 | 14,99 | 3,3 |
| 0,048 | 3,75 | 3,6 | 0,110 | 18,74 | 3,3 |
| 0,061 | 6,25 | 3,5 | 0,118 | 22,49 | 3,1 |
| 0,079 | 9,16 | 3,3 | 0,127 | 25,82 | 3,1 |
| 0,092 | 12,91 | 3,3 | 0,132 | 27,91 | 3,1 |

проводимости $\sigma/\sigma_{макс} = i/i_L$ для различного времени и значения $k$, вычислен ные по уравнению (4). Как видно из таблицы, величина $k$ остается постоян ной при изменении проводимости почти в шесть раз.

Приведенные экспериментальные данные по фотодесорбции кисло рода с ZnO и сопоставление их с литературными данными по собственном фотоэффекту ZnO дают основание предполагать, что при освещении ZnO механизм высвобождения электронов с локальных уровней $Zn^+$ и $(Zn^+O_2^-)$ в зону проводимости один и тот же. Возможно, что механизм этот состои в передаче экситонами световой энергии [4], поглощенной кристалло окиси цинка, к примесным донорным центрам $Zn^+$ и $(Zn^+O_2^-)$.

Столкновение экситона с примесным центром $(Zn^+O_2^-)$ приводи к разрушению экситона и передаче энергии примесному центру, что в свою очередь, вызывает распад примесного центра по реакции

$$(Zn^+O_2^-) \xrightarrow{h\nu} Zn^+ + O_2^* + e, \qquad (5)$$

где $O_2^*$ — молекула кислорода в возбужденном состоянии. При этом молекула кислорода, получив избыток энергии, может находиться в возбужденном состоянии и иметь повышенную химическую активность.

Величина энергии возбуждения молекул кислорода при фотодесорбции может быть приблизительно оценена на основе совпадения максимумов чувствительности фотодесорбции кислорода с ZnO и фоточувствительной области спектра (3600 Å). Следовательно, при облучении окиси цинка светом с длиной волны 3600 Å энергия поглощенного кванта решеткой ZnO составляет ~ 78 *ккал*. Найденная нами энергия активации десорбции кислорода при тепловом возбуждении составляет 23 *ккал*. Кажущаяся энергия активации в случае оптического возбуждения, как известно, почти вдвое больше таковой при тепловом возбуждении, т. е. энергия активации фотораспада $(Zn^+ O_2^-)$ составляет приблизительно около 40 *ккал*.

В таком случае молекула $O_2$ может быть возбуждена до состояния $1\Sigma_g^+$, энергия возбуждения которого 37 *ккал*, время жизни порядка 1 сек.

В целях выяснения повышенной химической активности кислорода, фотодесорбирующегося с окиси цинка, мы исследовали реакцию окисле-

паров изопропилового спирта на пленке ZnO в токе азота, к которому добавлено незначительное количество кислорода.

онцентрация кислорода в реакционном сосуде контролировалась лектропроводности самого катализатора и вне сосуда — по электро-одности другой пленки ZnO, помещенной в стеклянный баллончик веденными наружу платиновыми контактами. Перед баллончиком илась ловушка для вымораживания в основном паров спирта (рис. 2).

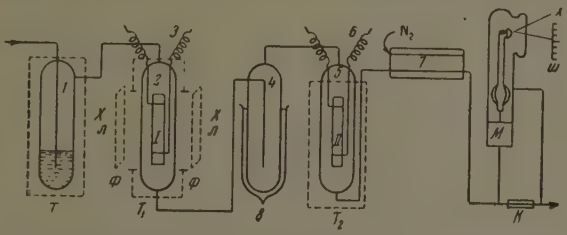



**Рис. 2.** Схема проточной установки для исследования фотокаталитического окисления спирта на ZnO. *1* — испаритель спирта; *2* — реакционный сосуд с пленкой ZnO — I; *4* — ловушка; *5* — баллончик с пленкой ZnO — II; *7* — интерферометр; *М* — мембранный реометр; *3* и *6* — платиновые контакты

еакция окисления проводилась при 250—300° С. Парциальное ение спирта составляло 200 *мм*, парциальное давление кислорода не реакции — порядка $10^{-2}$ *мм*. Скорость потока газов — 8 *мл/мин*. осле того как устанавливались стационарные значения электропро-ости двух образцов окиси цинка, пленка ZnO в кварцевом реакцион-сосудике освещалась двумя лампами ПРК-2 через фильтры, пропу-щие свет с $\lambda = 3600$ Å. При этом наблюдалось увеличение проводи-и пленки ZnO внутри реакционного сосуда, которая затем при оянной интенсивности света оставалась постоянной.

лектропроводность второй, не освещенной пленки ZnO, спустя некото-время после того, как была освещена первая пленка ZnO, также увели-лась до некоторой величины, а затем оставалась без изменения (рис. 3). ичение интенсивности света снова приводило к увеличению электро-одности первой пленки (кривая *1*) и (с некоторым запаздыванием) тропроводности второй пленки (кривая *2*). После выключения света тропроводность первой пленки и с некоторым запаздыванием второй ки восстанавливалась до первоначальной. Время запаздывания менении электропроводности второй пленки по отношению к первой раз соответствовало времени прохождения газового потока от реак-ного сосуда до баллончика со второй пленкой. В случае отсутствия орода в газовом потоке освещение ZnO не приводит к указанным ектам.

олученные данные свидетельствуют о повышенной активности ки-ода, десорбирующегося с окиси цинка при освещении ее в области твенного поглощения.

ействительно, эффект возрастания проводимости первой и второй ок связан с уменьшением стационарной концентрации кислорода зовом потоке, вызванном увеличением скорости реакции окисления та активными молекулами $O_2^*$.

---

* Протекает ли процесс окисления спирта десорбированными (в смысле химиче-е связанными с поверхностью) возбужденными молекулами $O_2^*$ на поверхности или еме, не ясно.

Окись цинка в таком процессе выполняет роль трансформатора эне излучения в химическую энергию. Полученные нами результаты по х ческой активности фотодесорбирующегося кислорода согласуются с на дениями Е. К. Пуцейко и А. Н. Теренина [5] в отношении необратим фото-э.д.с. окиси цинка после длительного освещения ее в присутс кислорода и паров спирта при комнатной температуре.

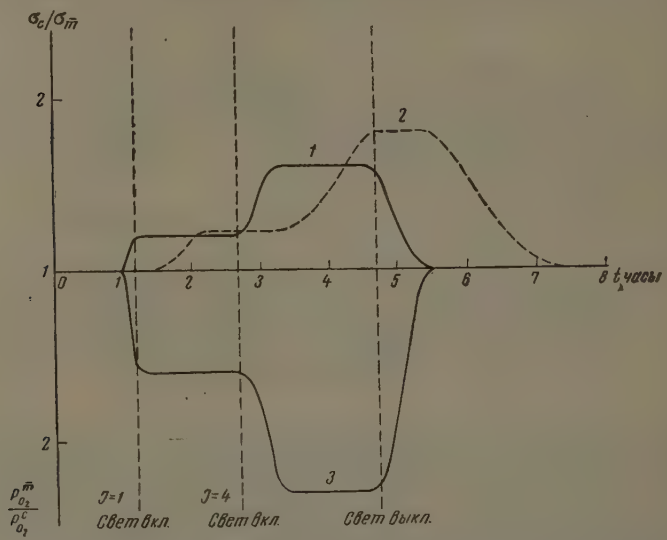



Рис. 3. Относительное изменение электропроводности первой пленки ZnO: в реакционном сосуде; *2* — в баллоне при освещении; *3* — относительное изменение парциального давления кислорода при освещении, рассчитанное по электропроводности: $\sigma_m$ — темновая проводимость, $\sigma_c$ — фотопроводимость; $p_{O_2}$ — темновое давление кислорода; $p_{O_2}^c$ — давление кислорода при освещении ZnO

При больших давлениях кислорода, как показывает опыт, освеще постепенно приводит к самоотравлению окиси цинка как фотосенси лизатора реакции окисления, связанное, по-видимому, с глубоким оки нием избыточных атомов цинка активным кислородом.

Фотосенсибилизационные свойства окиси цинка в реакциях окисле в конденсированной фазе были подробно изучены в работе [6], в кото исследовалось образование перекиси водорода в водной среде в при ствии щелочи, глицерина и кислорода.

Ведущим актом предложенного авторами сенсибилизационного ме низма является захват адсорбированным молекулярным кислородом бужденных излучением электронов полупроводника — окиси цинк образованием молекулярных ионов $O_2$, вступающих в химическую реак с водой. Отрицательные ионы $OH^-$ и глицерин в этой реакции, как по гают авторы, играют роль деполяризатора.

В случае сенсибилизированных ZnO газовых реакций механизм, видимому, может быть иным.

Приведенный в этой работе экспериментальный материал дает осн ние предполагать, что активной формой кислорода в фотосенсибили рованной газовой реакции окисления паров спирта являются возбуж ные молекулы кислорода, образующиеся под влиянием поглощен окисью цинка излучения благодаря распаду кислородного поверхн ного соединения ($Zn^+O^-$).

лектроны, захваченные ранее кислородом из зоны проводимости при
ide ($Zn^{+}O_{\bar{2}}$), снова становятся свободными (увеличивается электро-
одность окиси цинка). Увеличение концентрации свободных электро-
в свою очередь, приводит к увеличению скорости адсорбции кислорода
образованием новых активных молекул кислорода.

## ВЯЗЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ С КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ

аталитическая активность окиси цинка, как известно, в сильной сте-
зависит от присутствия на ее поверхности ничтожных количеств
орода.

работе [8] было показано, что под влиянием кислорода изменение
литической активности окиси цинка сопровождается симбатным изме-
ем ее электропроводности. Симбатность в изменении этих величин,
идимому, указывает на то, что как каталитическая активность, так
ектропроводность окиси цинка связаны с одними и теми же центрами.
целью выяснения регулярной связи между каталитической активно-
самоактивированной окиси цинка и ее электропроводностью мы ис-
овали реакцию дегидрирования изопропилового спирта на пленках
и цинка в струе азота с добавками незначительных количеств кисло-
, составлявших тысячные доли процента от парциального давления
ов спирта и азота.

Опыты проводились в проточной установке, описанной нами в работе [9].

Скорость реакции дегидрирования спирта контролировалась интерферометром
онцентрации водорода (длина кюветы — 1 *м*) и гидроксиламиновым методом по
ентрации ацетона.

Температура в реакционном сосуде поддерживалась равной 360°С. Скорость
ка газа контролировалась стеклянным мембранным реомстром и составляла в
их опытах 8 *мл/мин*. Электропроводность пленки ZnO измерялась компенсацион-
методом.

Количества кислорода, которые вводились в зону реакции, были столь
ы, что реакция окисления изопропилового спирта, имевшая место
их условиях, ни в какой мере не могла исказить течение реакции деги-
рования, в то время как на пленку окиси цинка следы кислородаока-
ли существенное действие в отношении ее электропроводности и ката-
ической активности. Изменением стационарной концентрации кислорода
оне реакции можно было в достаточно широких пределах изменять
ктропроводность окиси цинка, а вместе с ней, как показал опыт, и ка-
итическую активность.

Таблица 2

**осительные значения электропроводности (*B*) и каталитической активности (*A*) для образцов 1 — тонкая пленка ZnO и 2 — толстая пленка ZnO**

| № зца | Скорость реакции в $N_2$, $q_0$ $\frac{моль}{час}10^4$ | Скорость реакции в $N_2+O_2$, $q$ $\frac{моль}{час}10$ | $\Delta q/q_0$ $A$ | Проводимость иона ZnO в $N_2$ + спирт $\sigma_0 k\Omega^{-1}\cdot 10^4$ | Проводимость иона ZnO в $N_2+O_2$+спирт $\sigma k\Omega^{-1}\cdot 10^4$ | $\Delta\sigma/\sigma_0$ $B$ | $\frac{A}{B}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 6,78 | 1,16 | 0,83 | 3,80 | 0,79 | 0,80 | 1,03 |
| | 6,78 | 2,43 | 0,64 | 3,66 | 1,54 | 0,58 | 1,10 |
| | 6,95 | 3,39 | 0,51 | 3,22 | 1,72 | 0,47 | 1,08 |
| | 6,78 | 4,07 | 0,40 | 3,32 | 2,04 | 0,39 | 1,04 |
| | 13,0 | 5,06 | 0,62 | 6,05 | 0,60 | 0,91 | 0,68 |
| | 14,2 | 5,90 | 0,59 | 6,25 | 1,45 | 0,80 | 0,74 |
| | 12,2 | 7,00 | 0,43 | 6,05 | 2,00 | 0,67 | 0,64 |
| | 12,5 | 7,80 | 0,38 | 6,10 | 2,80 | 0,54 | 0,71 |
| | 13,0 | 8,20 | 0,37 | 6,55 | 2,90 | 0,56 | 0,66 |
| | 13,0 | 10,40 | 0,20 | 6,55 | 5,90 | 0,10 | 2,00 |

В табл. 2 приведены значения электропроводности двух образ пленок ZnO и скорости реакции дегидрирования в присутствии и отсутст кислорода в зоне реакции. Из таблицы видно, что для первого обра (тонкая пленка) относительное изменение каталитической активност равно относительному изменению электропроводности $B$.

Для второго образца (толстая пленка) величины $A$ меньше величи хотя связь между ними приблизительно остается линейной.

Разница в отношении величин $A$ к $B$ двух образцов пленок связа по-видимому, с тем, что в случае толстой пленки внешний и внутре слой неравнозначно участвуют в изменении электропроводности и ката тической активности в присутствии следов кислорода.

Опыт показывает, что подобные исследования необходимо вести очень тонких пленках, малая прочность которых, правда, в ряде слу препятствует этому.

Линейность в связи между величинами $A$ и $B$ свидетельствует о т что в окиси цинка одни и те же активные центры ответственны кан электропроводность, так и за каталитическую активность. На этих активных центрах, как было показано нами при исследовании св между электропроводностью и адсорбционной способностью окиси ци происходит хемосорбция кислорода. [7]

Такими активными центрами в самоактивированной окиси ци являются в совокупности свободные электроны и ионы цинка, обра вавшиеся благодаря диссоциации примесных (нерегулярных) ато цинка.

Близость отношения ($A/B$) к единице может быть объяснена т что в условиях наших опытов адсорбирующиеся молекулы кислор в равной мере уменьшали концентрацию активных центров и свобод носителей тока.

## ВЫВОДЫ

1. Исследована кинетика электропроводности окиси цинка фотодесорбции кислорода и зависимость электропроводности окиси ци в присутствии кислорода от интенсивности освещения.

2. Установлено, что полученные количественные закономерно проводимости окиси цинка при фотодесорбции кислорода аналогич закономерностям собственной фотопроводимости окиси цинка (в отс ствие адсорбированных газов).

3. На основании указанной аналогии сделано предположение о т что в основе этих двух процессов лежит один и тот же механизм (в можно, экситонный) передачи энергии излучения, поглощаемой крист лом в целом, к фотоактивным центрам $Zn^+$ и ($Zn^+ O_2^-$).

4. На основании опытных данных по адсорбции кислорода сде но предположение о возникновении возбужденного кислорода его фотодесорбции с окиси цинка в области собственного поглоще окиси цинка.

5. Проведено исследование влияния ультрафиолета на гетероген газовую реакцию окисления спирта на окиси цинка в проточной систе

6. Экспериментально установлено, что окись цинка сенсибилизир окисление паров спирта кислородом в фоточувствительной области соб венного поглощения окиси цинка (3600 Å).

7. Предложен вероятный сенсибилизационный механизм газо гетерогенной реакции окисления, в котором ведущим актом являе образование на поверхности полупроводника — окиси цинка — в бужденных молекул кислорода, ускоряющих процесс окисления.

8. Исследованы каталитическая активность и электропроводно тонких пленок окиси цинка на примере реакции дегидрирования изоп пилового спирта.

9. Установлена линейная связь между относительными изменениями ктропроводности окиси цинка и ее каталитической активностью.
10. Дано объяснение линейной связи между каталитической активно-ю и электропроводностью окиси цинка и сделано предположение изической природе центров адсорбции и катализа в электронном олу-оводнике — окиси цинка.

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
1.VI.1956

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Мясников и С. Я. Пшежецкий, ДАН, 99, 125, 1954.
A. Mollwo u. Stockmann, Ann. der. Phys., 3, 230, 1948.
A. Mollwo, Ann. der Phys., 3, 240, 1948; 3, 223, 1948.
3. П. Жузе и С. М. Рывкин, Изв. АН СССР, сер. физ., 16, 93, 1952.
E. К. Пуцейко и А. Н. Теренин, ДАН, 101, 645, 1955.
3. И. Весселовский и Д. М. Шуб, Журн. физ. химии, 26, 509, 1952.
И. А. Мясников, Журн. физ. химии, 31, 1721, 1957.
И. А. Мясников и С. Я. Пшежецкий, ДАН, 99, 277, 1954.
И. А. Мясников и С. Я. Пшежецкий, Сб. «Электронные явления в катализе», Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 175.

---

## AN INQUIRY INTO THE RELATION BETWEEN CONDUCTING, ADSORPTIVE AND SENSIBILIZING PROPERTIES OF ZINC OXIDE

### I. ELECTRONIC PHENOMENA IN ZnO, RELATED TO CATALYTIC AND PHOTOCATALYTIC PROCESSES

*I. A. Myasnikov (Moscow)*

Summary

The author has investigated the electric conductivity kinetics of zinc oxide in the case oxygen photodesorption, and the dependence of the electric conductivity on the ilu-ation intensity in the presence of oxygen. He has found that with photodesorption oxygen the conductivity relations are similar to those characteristic of the photoelec- conductivity of zinc oxide proper (in the absence of adsorbed gases). On this analogy has based the assumption that behind these two processes lies a single mechanism (an tonic one, perhaps), by which the radiation energy absorbed by the crystal as a whole ransferred to the photoactive centres of $Zn^+$ and $(Zn^+O_2^-)$.

From the energy data on the adsorption of oxygen he has come to the conclusion that the photodesorption of oxygen from zinc oxide some excited oxygen may possibly ear in the region of absorption proper.

The effect of ultraviolet light on the heterogeneous gas reaction of alcohol oxidation zinc oxide in a flow system has been investigated too. Experiments have shown that c oxide acts as a sensibilizer on the oxidation of alcohol vapour by oxygen in the light sitive region of absorption proper (3600 Å). In the sensibilization mechanism sugges- by the author for the heterogeneous gas oxidation reaction, the main act is the forma-n of excited oxygen molecules on the surface of the semiconducting zinc oxide, and these lecules accelerate the oxidation process.

Investigated was also the catalytic activity and electric conductivity of thin zinc de films, the dehydrogenation of isopropyl alcohol being studied as an example. linear law has been established in the relation between the electric conductivity and alytic activity of zinc oxide. This linear law has been explained by the author, and he s made a suggestion as to the physical nature of adsorption and catalysis centres in c oxide, which is an electron semiconductor.

---

# ИЗУЧЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИИ МНОГОВАЛЕНТНЫХ ИОНОВ С ПОМОЩЬЮ МЕЧЕНЫХ АТОМОВ

## III. ВЫТЕСНИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ИОНОВ $Ce^{3+}$ ПРИ УЛЬТРАМАЛЫХ ЗАПОЛНЕНИЯХ АДСОРБЕНТА

*С. Ю. Елович и В. Н. Прусаков*

В данной работе изучалась хроматография изотопа $Ce^{144}$ без носителе при распаде он образует дочерний $Pr^{144}$, жесткое излучение которого в о новном измеряется счетчиками. Концентрация $Ce^{144}$ нам не была точн известна, так как помимо этих изотопов в препаратах присутствова некоторое количество стабильных изотопов Се, по порядку величин соизмеримое с количеством радиоактивного $Ce^{144}$, а также продукт распада изотопов. Удельная активность наших препаратов была рав ~10 Cu/г. Концентрации радиоизотопов, использованные нами, бы равны $10^{-7}$ — $10^{-9}$ *N*. Методи радиометрических измерений бы описана ранее [1]. Положение зо по высоте колонки определялось п излучению.

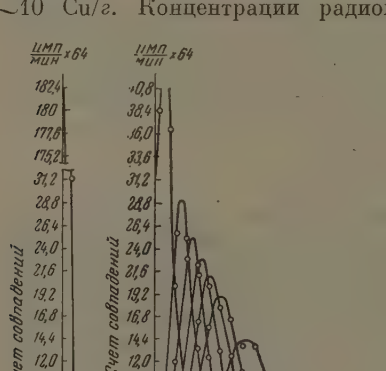



Рис. 1. Динамика десорбции микроколичеств церия 1,15 *N* HCl. Объемная скорость раствора равна 1 *мл/см² мин*: *а*—исходный фронт; *б*—хроматограмма

Один миллилитр активного ра твора разбавлялся в 40—50 раз и по кислялся до pH = 1,5—2,0. Затем это раствор со скоростью в 0,5 *мл/см² мин* пропускался через колонку, запол ненную адсорбентом КУ-2, в водо родной форме. При этом радиоизото пы концентрировались в верхней ча сти колонки в тонком слое ширино 4—5 *мм*. Радиоактивность этого сло имела значительную величину, чт видно по расположению максимумо исходного распределения на рис. 1, 2, *а*; 3, *а*.

После адсорбции радиоизотопо на колонке последняя промывала водой и затем производилась десорб ция 1,4; 1,5 и 1,8 *N* растворами соля ной кислоты, при скорости 1 *мл/см мин*.

Как показывают рис. 1, 2 и 3, хроматографические зоны, передвигаю щиеся по колонке, представляют собой волны, в которых интенсивност излучения меняется очень резко; от фона до нескольких тысяч импульсо в минуту. Поэтому при получении кривых распределения мы регулиро вали интенсивность радиации, поступавшей к счетчикам совпадения путе изменения ширины щели свинцового эркана.

Во всех случаях результаты измерений пересчитывались по калибро вочным данным на ширину щели в 0,8 *мм*, чем достигалась возможност непосредственного сравнения измерений.

На рис. 1, 2 и 3 изображены серии полученных нами кривых. На оси ординат нанесено расстояние от верхней кромки адсорбента до места, в котором производится измерение. По оси ординат обозначается число импульсов, отсчитываемое счетчиком.

Каждая кривая соответствует определенному моменту времени распространения зоны по адсорбенту. На время измерений (~5 мин.) подача раствора останавливался. В первые часы работы в одном распределении активной зоны резко снижается максимум и появляется задний фронт. С течением времени кривые расширяются и высота максимума снижается. Передний фронт сначала оказывается более пологим, чем задний, но по мере своего продвижения оба фронта делаются более симметричными. На рис. 4 приведены для сравнения наложенные друг на друга хроматографические кривые при десорбции соляной кислотой одной концентрации, в разные интервалы времени. На графиках видно, что с течением времени форма кривых приближается к симметричной. Возможно, что при более длительном промывании HCl формы зон стали бы симметричными.

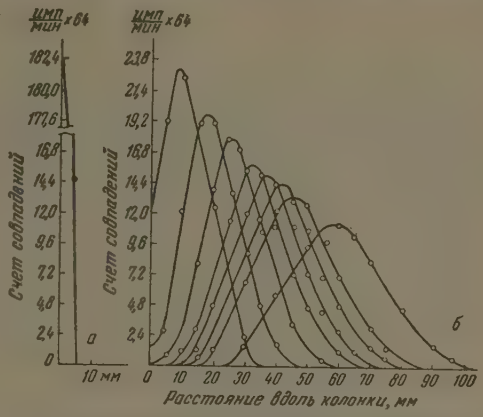



Рис. 2. Динамика десорбции микроколичеств церия 1,4 $N$ — соляной кислотой. Объемная скорость раствора равна 1,0 *мл/см²мин*; *а* — исходный фронт; *б* — хроматограмма

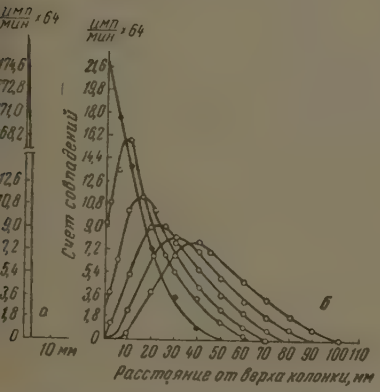



Рис. 3. Динамика десорбции микроколичеств церия 1,8 $N$ — соляной кислотой. Объемная скорость промывания равна *мл/см²мин*; *а* — исходный фронт; *б* — хроматограмма

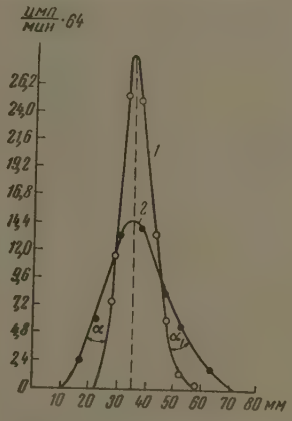



Рис. 4. Сравнение концентрационных кривых после десорбции микроколичеств церия 1,15 $N$ — HCl в течение: *1* — 2 ч. 30 м. и *2* — 18 ч. 30 м.

Как известно, уравнения равновесной хроматографии для случая малых концентраций, т. е. линейной части изотермы, приводят к следующему выражению для скорости движения концентрационной точки:

$$\left(\frac{x}{t}\right)_c = \frac{u_0}{K_z + \alpha}. \qquad (1)$$

Величина $K_z$ может быть [1] записана на основании уравне Б. П. Никольского для системы $H - Me^{z+}$ в следующем виде:

$$K = \frac{\gamma_{Me}}{\gamma_H^z} \cdot \frac{S^z K_z}{c_0^z}.$$

$u_0$ обозначает объемную скорость продвижения жидкости в колон $\alpha$ — доля свободного объема в шихте, равная 0,5; $\gamma$, с соответствую индексом, — коэффициенты активности; $S$ — емкость адсорбента; $c_0$ — к центрации вытеснителя; $K_z$ — константа обмена ионов и $z$ — заряд ио

Согласно уравнению (1) все концентрационные точки должны двигат с постоянной скоростью, что говорит о постоянстве формы кривых. Одн мы этого не наблюдаем, из чего следует сделать вывод, что на динам изучаемых нами явлений накладываются торможения, связанные с пе носом ионов и медленностью установления равновесия у поверхно катионита. Однако в наших хроматографических кривых, имеется о концентрационная точка, находящаяся в особом положении и удовлет ряющая требованиям равновесной хроматографии. Это относится к то максимума кривых [2].

Если рассмотреть положения слева и справа от максимума, то в слу диффузионной динамики

$$w_1 = \beta' (c_{Me}^n - c_{Me}^0) \quad \text{слева от максимума;}$$

$$w_2 = \beta'' (c_{Me}^0 - c_{Me}^n) \quad \text{справа от максимума;}$$

$w_1$ и $w_2$ — скорости диффузии из объема к месту адсорбции, и наобор $\beta$ — коэффициент массопереноса, $c_{Me}^0$ и $c_{Me}^n$ — концентрации данного катио в объеме и у места адсорбции.

Слева от максимума концентрация вытесняемого катиона у повер ности больше, чем в объеме, а справа, — наоборот. Знаки градиентов к центрации противоположны. В точке максимума знак градиента долж пройти через нуль, т. е. $c_{Me}^n = c_{Me}^0$, а динамика в этой точке не может им диффузионного характера. Это относится к хроматографическим зон при любых концентрациях растворов и заполнений адсорбента. Поэто максимумы зон движутся со скоростями, предписываемыми уравнения хроматографии без учета явлений диффузии. Анализ данных наших о тов вполне подтверждает эти выводы. Несмотря на то что значение ор нат максимумов кривых уменьшается, скорость движения максимальн концентраций остается постоянной в пределах точности измерений.

Таблица 1

**Скорость движения максимума зон $Ce^{3+}$**

| Концентрация вытеснителя $c_0$, *г-экв/л* | 1,15 | 1,40 | 1,80 |
|---|---|---|---|
| Объемная скорость потока $u_0$ *мл/см²мин* | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Скорость движения максимума, *см/час* | 0,22 | 0,45 | 0,80 |

В табл. 1 приведены экспериментальные данные по скоростям д жения зон $Ce^{3+}$. Не всегда можно было точно определить положение мак мума из-за острой формы кривых. Однако в ряде случаев определе максимума проводилось с вполне удовлетворительной точностью.

В уравнении (1) величина $K$ для ионов церия и стронция во много раз превышает значение $\alpha$, равное 0,5; поэтому, пренебрегая слагаемым $\alpha$, получаем

$$\left(\frac{x}{t}\right)_c = \frac{u_0 \gamma_H^z c_0^z}{\gamma_{Me} S^z K_z^z}. \qquad (5)$$

Отсюда следует, что скорости движения максимумов для трехзарядного иона церия относятся между собой, как кубы концентраций вытеснителя. При концентрациях HCl, равных 1, 15; 1,40 и 1,80 $N$, это отношение должно быть равно 1,0 : 1,8 : 3,84. Экспериментальные данные дают близкие значения: 1 : 2,0 : 3,63. Учет коэффициентов активности только HCl дает 2,05 : 5,90.

Таким образом можно утверждать, что уравнение (5) примерно соблюдается.

Для полного подтверждения его правильности нами был произведен расчет скорости движения максимума зоны церия при вытеснении 1,15 $N$ соляной кислотой. Результаты расчета представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Расчет скорости движения максимума зоны церия**

| Концент. вытеснителя $c_0$, *г-экв/л* | Линейная скорость потока | Емкость обменника S, *мг-экв/мл* | Конст. обмена $K_{Ce^{3+}}$ | Отношение коэффициентов активности $\gamma_{Ce^{3+}}/\gamma_{H^+}$ | $\left(\frac{x}{t}\right)_{макс}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,15 | 1,0 | 1,9 | 4,74 | 0,815 | 0,23 |

Как мы видим, экспериментальное значение (табл. 1) и рассчитанное нами — близки между собой. Имеется много работ [3], посвященных явлениям неравновесной элюции. Мы в настоящей работе используем теорию, данную С. Е. Бреслером [4] для линейной части изотермы. Качественно наши данные согласуются с выводами из этой теории.

Приведем один пример, связанный с нашим методом расчета по максимумам, подтверждающий справедливость уравнения С. Е. Бреслера также в наиболее упрощенной форме.

Это уравнение в приближенной форме имеет следующий вид:

$$c_{Me} \approx \frac{a}{2\sqrt{\pi\tau s}} e^{-(s-t)^2/4\tau s}. \qquad (6)$$

Здесь $a$ означает адсорбированное количество ионов Me; $s$ — переменная, равная $\frac{K+\alpha}{u_0} x$; $K$ — константа адсорбции для линейной части изотермы; $\tau$ — время запаздывания равновесия. Все остальные обозначения были нами определены ранее.

Уравнение (6) представляет собой уравнение профиля зоны при движении ее по колонке. Кривая, вообще говоря, не симметрична. Задний фронт зоны наклонен более круто, чем передний. По мере своего движения она непрерывно расширяется и все более приближается к симметричной. Все эти явления действительно имеют место в наших опытах.

Из уравнения (6) можно найти скорость передвижения максимума зоны. Для этого приравняем нулю производную $\partial c_{Me}/\partial s$:

$$\frac{a}{4s\sqrt{\pi\tau s}} e^{-(s-t)^2/4\tau s} \left(\frac{s^2 - t^2}{2s\tau} - 1\right) = 0, \qquad (7)$$

откуда в точке концентрационного максимума

$$s = \tau + \sqrt{\tau^2 + t^2}.$$

Когда $t \gg \tau$, что всегда будет иметь место для не слишком коротки опытов

$$s = t; \quad \frac{(K+\alpha)x}{u_{\text{ш}}} = t$$

или

$$\left(\frac{x}{t}\right)_c = \frac{u_0}{K+\alpha}. \quad (8)$$

Уравнение (8) совпадает с уравнением (1) равновесной хроматографи для движения максимума зоны в области линейной концентрации в полном согласии с нашими данными и соображениями.

Таким образом, все описанные явления дают возможность представи физическую картину хроматографического процесса.

При ультрамалых концентрациях употребляемых ионов диффузионны торможения существенно влияют на форму и характер изменения профил зон при движении их в колонке. В максимуме зон диффузионные тормож ния исчезают. Максимум зоны движется в условиях равновесной динамик

Представляет интерес выяснить также, насколько существенен уче продольной по колонке диффузии ионов в условиях ультрамалых конце траций. С этой целью был поставлен следующий опыт. Колонка с адсо бированной зоной церия, занявшей верхнюю часть катионита, залив лась раствором 1,4 *N* соляной кислоты. Затем колонка оставлялась н несколько суток. В начале и конце опыта было измерено распределен активности; оказалось, что оно заметно не изменилось. Таким образо миграцией ионов вдоль колонки можно пренебречь.

## ВЫВОДЫ

1. Радиометрическим методом изучена вытеснительная хроматогр фия иона $Ce^{144}$ без носителей в ультрамалых концентрациях.

2. При вытеснении адсорбированных в ультрамалых заполнения ($\sim 10^{-5}$) $Ce^{3+}$ с катионита КУ-2 ионами водорода (HCl) — явления пр движения хроматографических зон соответствуют картине неравновесно хроматографии.

3. Показано, что точки концентрационных максимумов зон лежат области равновесной динамики и скорости их продвижения могут бы рассчитаны по уравнениям равновесной хроматографии независимо заполнения адсорбента.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
19.VI.1956

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. Ю. Елович и В. Н. Прусаков, Журн. физ. химии, 31, 1791, 195
2. А. А. Жуховицкий и Н. М. Туркельтауб, ДАН, 94, 77, 1954
3. Н. Н. Туницкий и Е. П. Чернева, Журн. физ. химии, 24, 1350 1950; 26, 1425, 1952; О. М. Тодес, и В. В. Рачинский, Журн. фи химии, 29, 1591, 1909, 1955.
4. С. Е. Бреслер и Л. С. Уфлянд, ЖЭТФ, 23, 1443, 1953.

---

## THE STUDY OF MULTIVALENT ION CHROMATOGRAPHY BY MEANS OF LABELLED ATOMS

### III. DISPLACEMENT CHROMATOGRAPHY OF $Ce^{3+}$ IONS WITH ULTRASMALL CONCENTRATIONS OF THE ADSORBENT FILLER

***S. I. Elovich* and *V. N. Prusakov* (*Moscow*)**

Summary

A radiometric technique was used to establish the distribution of $Ce^{144}$ chromat graphic zones when this isotope is displaced by hydrochloric acid from a KY-2 adsorbe with sunctional $HSO_3^-$ group). It has been found that although the process pvoceeds unc non-eguilibvium conditions, the maximum point of the curves moves under conditions equilibrium dynamics. Calculations of them otion of the maximum confivm this concl sion.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ КИСЛОРОДА В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ. I

*Н. В. Кулькова и М. И. Темкин*

Определение энергии связи кислорода в поверхностном слое катализатора дает фактический материал для подхода к решению вопроса, общей форме поставленного А. А. Баландиным [1], об оптимальной для ждой гетерогенной каталитической реакции величине энергии связи омов с поверхностью.

В настоящей работе получены изотермы адсорбции кислорода на окисах, служащих типичными окислительными катализаторами, и определены энергии связи кислорода в поверхностном слое этих окислов. Методика снована на изучении адсорбционно-химического равновесия [2] поверхностного кислорода окисла с водородом и водяным паром в газовой фазе:

$$O\,(\text{адс}) + H_2\,(\text{газ}) = H_2O\,(\text{газ}). \qquad (1)$$

Отношение $p_{H_2O}/p_{H_2}$ для данной степени покрытия поверхности кислородом определяет летучесть адсорбированного кислорода, если использовать данные по химическому равновесию:

$$^1/_2O_2\,(\text{газ}) + H_2\,(\text{газ}) = H_2O\,(\text{газ}). \qquad (2)$$

авновесие (2) подчиняется уравнению

$$\frac{p_{H_2O}}{p_{O_2}^{1/2}\,p_{H_2}} = K, \qquad (3)$$

ткуда

$$p_{O_2}^{1/2} = \frac{1}{K}\left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right). \qquad (4)$$

Подстановка в уравнение (4) значения $K$ для данной температуры и пытных значений $p_{H_2O}/p_{H_2}$ дает величины $p_{O_2}$ для различных степеней окрытия поверхности окисла кислородом, т. е. изотерму адсорбции кислорода. При этом полностью восстановленная поверхность условно принимается отвечающей нулевой адсорбции.

Величина $K$ в уравнении (3) принималась для 200° С равной $.03\cdot10^{-24}$ *атм*$^{-1/2}$ и для 400° равной $2{,}5\cdot10^{-16}$ *атм*$^{-1/2}$ [3].

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При взаимодействии водорода с поверхностью окисла протекает реакция образования воды, при этом с поверхности окисла снимается кислород и расходуется водород из газовой фазы. Количество снятого кислорода можно определить по изменению веса окисла и по количеству водорода, вступившего в реакцию. Обе указанные возможности определения количества кислорода были использованы в разработанной методике.

Экспериментальная установка (рис. 1) состояла из реакционного сосуда *1*, стеклянного электромагнитного циркуляционного насоса *2*, ловушек для вымораживания водяного пара *3* и для улавливания паров ртути *4*, манометра *5*, термопарного манометра ВТ-2 *6*, колбы *7* для хранения водорода и калиброванной ртутной микробюретки *8*, служащей для подачи в систему малых порций водорода. Примененный в работе циркуляционный насос обеспечивал перемешивание газовой смеси. Водород получался в электролизере и очищался.

Навеска окисла помещалась в стеклянной ампуле с дырчатым дном, подвешенно в реакционном сосуде на кварцевой нити, соединенной с пружиной, изготовленно из медно-бериллиевой проволоки. Изменение веса исследуемого образца определялос по растяжению пружины, наблюдаемому в отсчетный микроскоп.

Исследованный окисел $Fe_3O_4$ был приготовлен следующим образом: к горячем 0,5 *М* раствору азотнокислого железа был прилит раствор аммиака до полного осаж дения $Fe(OH)_3$. Осадок гидроокиси железа был промыт на фильтре, высуше и помещен в сосуд, через который пропускалась смесь равных объемов водяного пар и водорода в течение 3 час. при 400°С. Образовавшаяся закись-окись железа $Fe_3O$ использовалась в опытах.

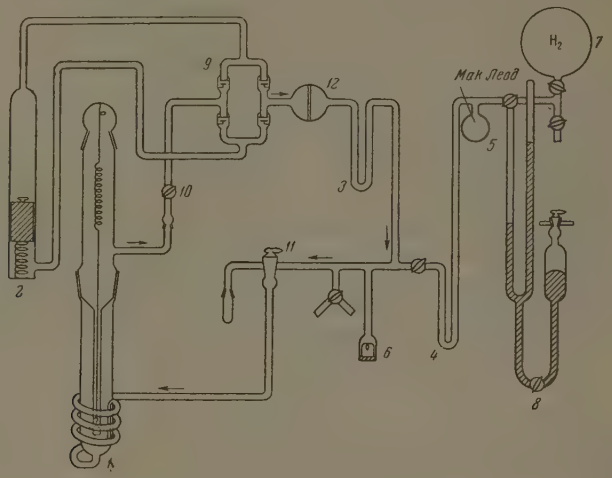



Рис. 1

Закись-окись кобальта $Co_3O_4$ получалась разложением нитрата кобальта $CoNO_3 \cdot 6H_2O$ на воздухе при 250°С с последующим прогревом в муфельной печи при 400°С в течение 8 час.

Окись меди была получена смешением горячих растворов азотнокислой меди и едкого натра. Черный осадок промывался на фильтре и обезвоживался при 200°С.

Поверхность исследуемых окислов определялась по адсорбции азота при —195°С.

Перед началом опыта окисел в реакционном сосуде откачивался сначала при комнатной температуре, затем при нагревании до 400°С до постоянного веса. Из колбы 7 определенное количество водорода набиралось в бюретку и переводилось в эвакуированную систему с нагретым окислом. Начальное давление водорода в системе выбиралось так, что исключалась возможность конденсации воды, образующейся при взаимодействии с окислом. Водород взаимодействовал определенное время с окислом. Далее реакционный сосуд отключался от системы кранами *10* и *11*. Вода вымораживалась в ловушке *3*, охлаждаемой жидким воздухом. Давление неизрасходованного водорода, находившегося в равновесии с водяным паром и окислом, измерялось манометром Мак-Леода. Разность начального и конечного давления водорода давала количество образовавшейся воды.

Достижение равновесия проверялось следующим образом: снималось охлаждение ловушки *3*, и газовая смесь повторно взаимодействовала с окислом при перемешивании. Затем вновь определялось давление непрореагировавшего водорода. Повторение предыдущего результата показывало, что равновесие достигнуто. Время, необходимое для достижения равновесия, составляло 15—20 мин. в начале снятия кислорода с поверхности окисла и 3—4 часа в конце.

После определения равновесного отношения $p_{H_2O}/p_{H_2}$ при данной степени заполнения поверхности кислородом в систему из бюретки набиралась следующая порция водорода. Описанным выше способом определялось отношение $p_{H_2O}/p_{H_2}$, которое соответствовало уже другой степени заполнения поверхности, поскольку количество кислорода на поверхности уменьшилось. Опыты продолжались до начала фазового перехода, когда $p_{H_2O}/p_{H_2}$ становилось постоянным.

В части опытов количество снятого кислорода определялось не только по расходу водорода, но и по изменению веса окисла.

Для контроля результатов проводилось окисление восстановленной поверхности водяным паром. Откачанная система соединялась с пробиркой, содержащей воду, через кран *11*. Таким образом в системе создавалось давление водяного пара, отве-

ее насыщению при температуре комнаты. После этого кран *11* закрывался. Поость взаимодействовала с водяным паром, после чего определялось давление обвавшегося водорода, аналогично тому, как описано выше. Повторное введение ного пара в систему позволяло получить несколько точек изотермы.

Опыты по окислению поверхности проводились с $Fe_3O_4$. Было найдено, что окине должно проводиться непосредственно вслед за восстановлением, при этом точки ермы, полученные при снятии и при посадке кислорода, ложились на одну кри-

## Доказательство реакции водорода с поверхностным кислородом

Исчезновение водорода при соприкосновении с нагретым окислом мы приписываем зованию воды за счет реакции с поверхностным кислородом. Можно было бы, ко, предположить, что в условиях опытов происходит адсорбция водорода на рхности окисла. Обоснование нашей трактовки результатов дает сопоставление ых по расходу водорода и по изменению веса окислов. Количество кислорода, ого с поверхности окислов, рассчитанное по количеству израсходованного водо-, удовлетворительно совпадало с величиной убыли веса окисла.

Количество кислорода на единице поверхности может быть приближенно опрено следующим образом: $Fe_3O_4$ и $Co_3O_4$ образуют кубическую решетку типа шпи- с параметром $a = 8{,}41$ Å в случае $Fe_3O_4$ и $a = 8{,}05$ Å в случае $Co_3O_4$. Элементарячейка состоит из 8 молекул, на одной элементарной площадке грани куба нахоя 8 атомов кислорода. Отсюда следует, что на 1 $м^2$ поверхности граней куба наится $1{,}1 \cdot 10^{19}$ атомов кислорода в случае $Fe_3O_4$ и $1{,}2 \cdot 10^{19}$ в случае $Co_3O_4$. Эти веины мы примем за исходные для расчетов. Окись меди образует моноклинную реку. При расчетах для CuO примем округленное значение $10^{19}$ атомов O на 1 $м^2$ рхности.

В табл. 1 приведены данные об исследованных образцах окислов.

Таблица 1

| Состав | Вес образца, *г* | Удельн. поверхн., $м^2/г$ | Вычисл. вес поверхностного кислорода, *мг* | Опытный вес поверхностно о кислорода, *мг* |
|---|---|---|---|---|
| $Fe_3O_4$ (I) | 2,7 | 18,5 | 14,6 | 6 |
| $Fe_3O_4$ (II) | 2,7 | 13,3 | 10,6 | 9 |
| $Co_3O_4$ | 1,65 | 9,1 | 4,8 | 6 |
| CuO | 1,0 | 20 | 5,3 | 8 |

Точность измерения веса окисла составляла 0,5 *мг*.

Общее количество кислорода, снятое с поверхности окисла при получении ермы адсорбции, приведенное в последнем столбце табл. 1, согласуется по дку величины с рассчитанным количеством кислорода на поверхности, отведим одноатомному слою.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

На рис. 2 по оси абсцисс отложены логарифмы равновесного давления лорода [рассчитанного по уравнению (4)], а по оси ординат коливо кислорода, снятого с поверхности первого образца $Fe_3O_4$. Изотерма оит из двух наклонных прямолинейных отрезков *a* и $b_4$ и вертикаль- отрезка *c*. Можно предположить, что отрезок *b* соответствует измене- содержания кислорода в объемной фазе магнетита. Как видно из диамы состояния системы [4], область существования магнетита в интер- температур 400—800° С очень узка, причем границы мало смещаются мпературой до 800° С. При 400° С границы отвечают содержанию кисода в пределах от 27,35 до 27,38%. Таким образом за счет изменения ава объемной фазы ее вес может изменяться на 0,03%. Для нашего зца (2,7 *г*) это отвечает изменению веса на 1 *мг*, что находится в хорошем асии с изменением веса на протяжении отрезка *b*. Отрезок *c*, очевидно, чает фазовому переходу, т. е. образованию Fe. Соответствующее ему ение отношения $p_{H_2O}/p_{H_2} = 0{,}6$, близко к значениям константы этого овесия, имеющимся в литературе [3].

Отрезок *a* характеризует равновесие при снятии поверхностн кислорода. Чтобы получить эту изотерму более детально, были проведе измерения с вторым образцом $Fe_3O_4$. Результаты показаны на рис. охватывающем область, отвечающую участку *a* на рис. 2.

Имеющиеся данные по равновесиям восстановления окислов бальта противоречивы [5], [6]. При восстановлении закись-ок кобальта водородом при низких температурах образуется вначале зак кобальта CoO, а затем металлический кобальт. Как указывают Г. М. Ч

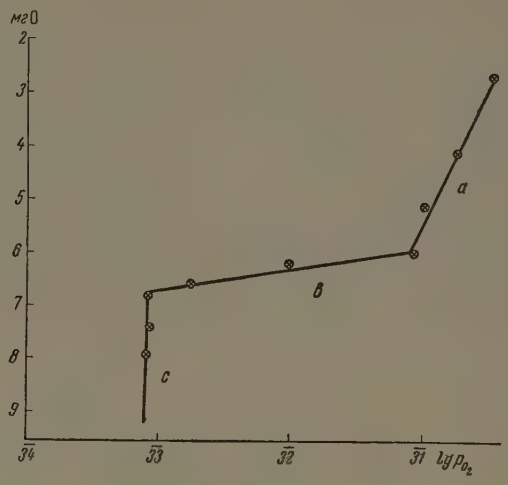



Рис. 2

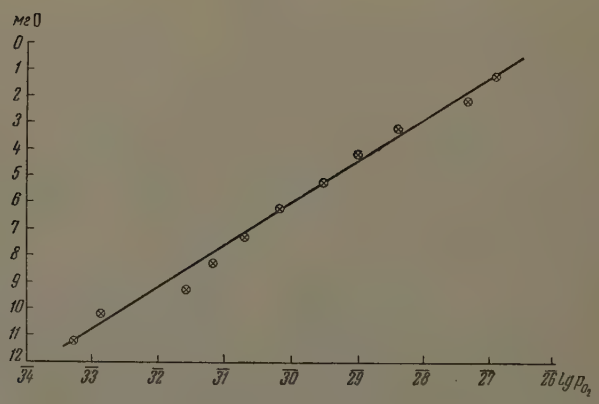



Рис. 3

фаров, М. Г. Журавлева и Е. П. Татиевская [7], образование заки кобальта обусловлено кинетическими соотношениями. По-видимом при 400° С термодинамически обратимое восстановление проходит уравнению

$$Co_3O_4 + 4H_2 = 3Co + 4H_2O.$$

В нашем случае, поскольку время установления равновесия выр жается часами, т. е. достаточно велико, вертикальный участок изотерм должен отвечать равновесию (5). Закись-окись кобальта может с

ржать большие количества кислорода, избыточного по отношению формуле $Co_3O_4$, при сохранении строения решетки (шпинель), вплоть составов, отвечающих формуле $Co_2O_3$. Фазы закись-окиси кобальта недостатком кислорода при температурах ниже 800° не образуются [5].

Наш образец закись-окиси кобальта до снятия изотермы выдержился при 400° С в вакууме. Вначале наблюдалось значительное выделение газа, прекратившееся через 50 час. Очевидно, что этот газ был кислородом, избыточным по отношению к формуле $Co_3O_4$. Изотерма, характеризующая снятие поверхностного кислорода, представлена на рис. 4. На ло фазового перехода происходит при достижении величины $p_{H_2O}/p_{H_2} = 4$.

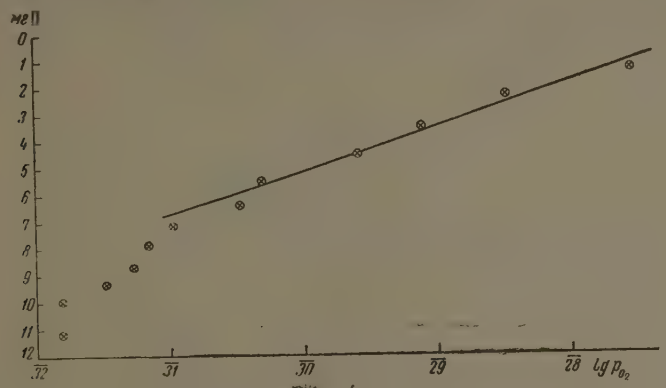



Рис. 4

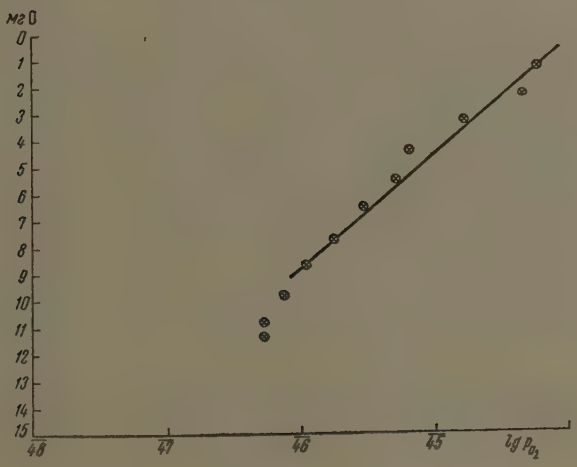



Рис. 5

Окись меди является фазой постоянного состава, отвечающей формуле CuO [8]. До 375° восстановление CuO приводит к образованию Cu, при более высоких температурах образуется закись меди $Cu_2O$. Так как наши измерения были проведены при 200° С, фазовый переход, ограничивающий изотерму адсорбции, отвечал реакции:

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O. \qquad (6)$$

Он происходит при отношении $p_{H_2O}/p_{H_2} = 21$. Согласно литературным

данным константа равновесия (6) равна 11,2 при 200° С [8]. На рис. представлена изотерма адсорбции кислорода для поверхности Cu

Изотермы адсорбции для всех трех исследованных окислов характ ризуются линейной зависимостью количества кислорода на поверхнос от логарифма давления кислорода. Таким образом, данные отвеча логарифмической изотерме адсорбции.

Нет оснований считать, что заметные изменения состава объемной фа или фазовый переход могут начинаться лишь после снятия всего повер ностного кислорода. Поэтому наши изотермы адсорбции могут не охват вать всю область возможных степеней покрытия поверхности от 0 до Однако удовлетворительное согласие полного количества снятого повер ностного кислорода с количеством, отвечающим одноатомному сло (табл. 1), показывают, что большая часть поверхностного кислоро снимается до изменения состава объемных фаз.

## Вычисление энергии связи адсорбированных частиц с поверхностью по изотерме адсорбции

Каждому значению равновесного давления газа над адсорбированны слоем отвечает определенное значение химического потенциала $\mu_g$, со ответственно уравнению

$$\mu_g = \mu_g^0 + RT \ln p, \tag{7}$$

где $\mu_g^0$ — химический потенциал газа в стандартном состоянии (т. е при $p = 1$), $p$ — равновесное давление газа (точнее, летучесть). Поэтом изотерма адсорбции определяет величину химического потенциала адсор бированных частиц как функцию заполнения поверхности.

Чтобы определить парциальное мольное теплосодержание адсорби рованных частиц из измерений адсорбционного равновесия чисто термо динамическим путем, нужно, как известно, иметь две изотермы адсорб ции для близких температур. Однако, поскольку такой расчет включае дифференцирование $\mu$ (или $\mu/T$) по $T$, он предъявляет высокие требовани к точности измерения изотермы, которым трудно удовлетворить. По этому для нахождения энергии связи атомов кислорода с поверхностью мы использовали путь оценки энтропии адсорбированных атомов в соче тании с данными для одной изотермы, менее чувствительный к неточностям измерений.

В случае однородной поверхности и отсутствия взаимодействия адсор бированных частиц парциальная мольная энтропия адсорбированны частиц $S_s$ зависит от степени покрытия поверхности $\theta$: следующим образо

$$S_s = S_s^0 + R \ln \frac{1-\theta}{\theta}. \tag{8}$$

Входящее в это уравнение стандартное значение энтропии адсорбирован ных частиц $S_s^0$ определяется колебательными степенями свободы адсор бированных частиц. В случае адсорбированных атомов кислорода $S$ должно быть близко к слагаемому энтропии окислов, обусловленному ато мами кислорода. Законность такого приближения подтверждается приме нимостью приближенной формулы Нернста к адсорбционным равновесиям [9]. Член $R \ln \frac{1-\theta}{\theta}$ называют конфигурационным — он возникает в резуль тате того, что адсорбированные частицы при данной степени покрытия могут быть расположены на поверхности различными способами [9]. Этот член исчезает при $\theta = 1/2$.

Уравнению (8) отвечает изотерма адсорбции Лангмюра. Рассмотрим теперь энтропию адсорбированных частиц в случае логарифмической изо-

ы. Если интерпретировать логарифмическую изотерму как обусловлен- равномерной неоднородностью поверхности по теплотам адсорбции [10], риходим к уравнению

$$\theta = \frac{RT}{C} \ln \frac{p}{b_0}, \tag{9}$$

разность максимального и минимального значения энергии связи ицы с поверхностью на 1 моль адсорбированных частиц

$$b_0 = e^{\frac{(\mu_s^0)_0 - \mu_g^0}{RT}}, \tag{10}$$

$(\mu_s^0)_0$ — стандартное значение химического потенциала частиц, адсор- ованных с наибольшей энергией свя: и. Уравнения (7) и (9) дают для ического потенциала адсорбированных частиц $\mu_s$ следующее выраже-

$$\mu_s = \mu_g = (\mu_s^0)_0 - C\theta. \tag{11}$$

юда, поскольку $C$ не зависит от $T$,

$$S_s = -\left(\frac{\partial \mu_s}{\partial T}\right)_\theta = (S_s^0)_0. \tag{12}$$

как вывод уравнения (9) предполагает, что величина $S_s^0$ одинакова всех местах поверхности, то вместо (12) мы можем написать

$$S_s = S_s^0. \tag{13}$$

Таким образом в случае равномерно неоднородной поверхности конфи- ационное слагаемое энтропии адсорбированных атомов равно нулю только при $\theta = 1/2$, но и во всей области применимости логарифми- ой изотермы.

Возможна трактовка логарифмической изотермы как результата взаим- влияния адсорбированных частиц. Действительно, расчет этого влия- при помощи простой модели двумерного электронного газа приводит инейной зависимости теплоты адсорбции от заполнения поверхности . В этом случае для энтропии адсорбированных частиц окажется спра- ивым уравнение (8), так как энергия двумерного электронного газа исит только от степени покрытия поверхности, но не от взаимного распо- ения адсорбированных частиц. При $\theta$, не сильно отличающейся от конфигурационное слагаемое в $\mu_s$ будет величиной порядка $RT$, так его можно не учитывать в приближенных расчетах энергии связи ад- бированных атомов.

Опытные данные по адсорбционно-химическому равновесию кислорода оверхности $Fe_3O_4$, $Co_3O_4$ и CuO с водяным паром и водородом укладыва- в логарифмическую изотерму адсорбции. Это позволяет, основываясь ышеизложенных соображениях, считать парциальную мольную энтро- атомов кислорода на поверхности окисла равной разности энтропии о окисла и соответствующего металла, рассчитанной на 1 *г*-атом ирода.

Используя значение изменения теплосодержания при реакции

$$O_2\,(\text{газ}) = 2O\,(\text{газ}), \tag{14}$$

ное 117,4 *ккал*, находим изменение теплосодержания при реакции

$$O\,(\text{адс}) = O\,(\text{газ}) \tag{15}$$

этом мы пренебрегаем изменением $\Delta H$ с $T$). Изменение теплосодер- ия при реакции (15) мы будем называть энергией связи поверхностного ирода $\varepsilon$.

Результаты расчетов приведены в табл. 2. Изменения свободной

энергии $\Delta G$ и энтальпии $\Delta H$ относятся к реакции

$$2O(\text{адс}) = O_2(\text{газ, } 1\ \textit{атм}).$$

Энергетические величины выражены в килокалориях.

Таблица 2

| | Темпер., °C | $\Delta G$ средн. | $\Delta H$ средн. | Интервал $\Delta G$ и $\Delta H$ | $\varepsilon$ средн. | Интервал $\varepsilon$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Fe_3O_4$ (II) | 400 | 97,2 | 124,5 | 19,5 | 121,0 | 9,7 |
| $Co_3O_4$ | 400 | 96,0 | 123,5 | 13,0 | 120,4 | 6,5 |
| CuO | 200 | 100,3 | 120,9 | 4,6 | 119,1 | 2,3 |

Данные табл. 2 показывают, что энергии связи поверхностных ато кислорода весьма велики и отвечают обычным значениям энергии проч химических связей. Интервалы изменения энергий связи кислорода данной поверхности близки к найденным ранее для азота на железе и водорода на платине [12].

Химические связи в кристаллических решетках окислов метал являются скорее ионными, чем ковалентными. Поэтому отрыв ат кислорода от поверхности такого окисла более правильно передается уравнением

$$O\ (\text{адс}) = O\ (\text{газ}),$$

а

$$O^{--}\ (\text{поверхн}) = O\ (\text{газ}) + 2e^{-}\ (\text{поверхн}).$$

Можно было бы предположить, что освобождающиеся при удале поверхностных ионов $O^{--}$ электроны вначале присоединяются к мет лическим ионами поверхности окисла, переводя ионы $Fe^{3+}$ в $Fe^{2+}$, в $Cu^{+}$ и т. п. Однако такой процесс, соответствующий образованию пове ностных низших окислов, таких как FeO или $Cu_2O$, не имеет ме судя по тому, что изотермы адсорбции показывают прямолинейный в координатах $\lg p_{O_2}$, $\theta$ без каких-либо изломов вплоть до начала обр вания металлической фазы. По-видимому, поверхностные электро освободившиеся в результате снятия ионов $O^{--}$, располагаются в поверхностных энергетических уровней, образуя поверхностный электр ный газ. Это представление объясняет линейную зависимость энергии с адсорбированных атомов от степени покрытия поверхности [11]. Та образом частично лишенный кислорода поверхностный слой окисла п ставляет собой как бы двумерный раствор металла в окисле и дол обладать металлической проводимостью.

Величины $\varepsilon$, полученные в настоящей работе, позволяют осу ствить переход от кажущейся к истинной энергии активации катал ческих процессов, в которых участвует поверхностный кисло окислов [13].

## ВЫВОДЫ

Разработана методика изучения равновесий вида

$$O\ (\text{адс}) + H_2\ (\text{газ}) = H_2O\ (\text{газ}).$$

Определены равновесные отношения $p_{H_2O}/p_{H_2}$ для разных степеней по тия поверхности кислородом, из них получены изотермы адсорбции, ха теризующие кислород частично восстановленной поверхности оки

$O_4$, $Co_3O_4$ и CuO. Данные отвечают логарифмической изотерме адсорб-
.
При помощи приближенной оценки энтропии поверхностного кислорода
иcлены энергии связи поверхностного кислорода в указанных окислах.
соответствуют значениям энергии прочных химических связей.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
6.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

А. А. Баландин, Журн. общ. химии, 16, 793, 1946.
А. Е. Романушкина, С. Л. Киперман и М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 27, 1181, 1953.
О. А. Есин и П. В. Гельд, Физическая химия пирометаллургических процессов, I, Металлургиздат, 1954.
L. S. Darken, R. W. Gurry, Journ. Amer. Chem. Soc., 68, 789, 1946.
P. H. Emmett, J. E. Shultz, Journ. Amer. Chem. Soc., 51, 3249, 1930.
L. Wohler, O. Balz, Zs. Elektrochem., 27, 406, 1921.
Г. И. Чуфаров, М. Г. Журавлева и Е. П. Татиевская, ДАН, 73, 1203, 1953.
M. Randell, R. S. Nielsen, G. H. West, Ind. Eng. Chem., 23, 388, 1931.
М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 4, 573, 1933.
М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 15, 296, 1941.
М. И. Темкин, В Сборнике «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», 1955, стр. 484.
А. И. Шлыгин и А. Н. Фрумкин, ДАН, 2, 173, 1934.
Н. В. Кулькова и М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 23, 625, 1949.

---

## DETERMINATION OF THE FREE ENERGY OF OXIGEN IN THE SURFACE LAYERS OF OXIDATION CATALYSTS

*N. V. Kuikova* and *M. I. Temkin* (*Moscow*)

Summary

A method is developed for the experimental study of the equilibrium

$$O\,(\text{adsorbed}) + H_2\,(\text{gas}) = H_2O\ \ (\text{gas}).$$

The equilibrium ratios $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$ are determined at different degrees of coverage of sur-
es with oxygen, and absorption isotherms are obtained for oxygen on partly reduced
faces of the oxides $Fe_3O_4$, $Co_3O_4$, and CuO. The data correspond to the logarithmic abs-
tion isotherm.

Bond energies of the surface oxygen in the oxydes are calculated, making use of an
roximate estimation of the entropy of the surface oxygen. The values are close to the
rgies of strong chemical bonds.

---

# СОЛЬВАТАЦИЯ ИОНОВ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

## V. КООРДИНАЦИОННЫЕ ЧИСЛА ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ МЕДИ, КОБАЛЬТА И НЕОДИМА В СПИРТО-ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

*К. П. Мищенко и И. С. Поминов*

Для определения координационных чисел гидратации в водных ра
творах были предложены и использованы как химические, так и физич
ские методы [1—3]. Все эти методы, применявшиеся к изучению гидр
тации ионов в двойных растворах (соль — растворитель), дают да
для одного и того же иона сильно отличающиеся друг от друга коорди
ционные числа гидратации (от нескольких единиц до 120 и даже 100
В то же время один из нас [4—6], исходя из пространственных и эне
гетических соображений, показал, что при вычислении энергии гидрат
ции различным ионам необходимо приписать хотя и различные коорд
национные числа гидратации, но лежащие в довольно узких предел
от 4 до 8.

Исследованию поведения ионов в тройных растворах (соль — бина
ный растворитель) с количественной точки зрения посвящено лишь н
сколько работ [7—10]. Причем такие тройные системы исследовались п
одной-двух концентрациях соли в растворе.

Однако исследование таких смешанных растворов представляет и
терес как с теоретической, так и с практической точек зрения.

Поэтому мы ставили своей задачей определение координационн
чисел гидратации ионов $Cu^{2+}$, $Co^{2+}$, $Nd^{3+}$ в широком интервале концентр
ций соли, в растворах этилового спирта с малыми добавками воды, мет
дом спектров поглощения, описанным одним из нас ранее [10].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования гидратации ионов $Cu^{2+}$, $Co^{2+}$, $Nd^{3+}$ в смешанны
растворах нами были взяты хлористые соли указанных ионов.

Все соли подвергались перекристаллизации. Выбор таких солей объясняетс
во-первых, тем что эти соли могут быть довольно просто обезвожены; во-вторых, э
соли обладают большой растворимостью в употреблявшихся нами растворителях,
в-третьих, спектры поглощения катионов этих солей лежат в спектральной облас
доступной для исследования в видимой и ультрафиолетовой областях спектра.

Безводная хлористая медь $CuCl_2$ готовилась из $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ марки х.ч, как оп
сано в литературе [11]. Безводная соль $CoCl_2$ получалась из $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ марки ч.д.
Безводный $NdCl_3$ и этиловый спирт готовились методом, описанным нами ранее [1
Содержание воды в спирте не превышало 0,15—0,20%. В работе употреблялась во
двойной дестилляции.

Фотографирование спектров поглощения проводилось: для системы $CuCl_2$—$C_2H$
$OH$—$H_2O$ на спектрографах ИСП-22 и ИСП-51; для системы $CoCl_2$—$C_2H_5OH$ — $H_2$
на спектрографе 2ПС и визуально на стилометре НИИФ МГУ; для системы $NdCl_3$
—$C_2H_5OH$ — $H_2O$ на спектрографе ИСП-51.

Источниками света служили: в ультрафиолетовой области спектра — водородна
лампа ЛВ-2, в видимой области — лампочка накаливания. Питание ламп осущест
лялось через феррорезонансный стабилизатор напряжения.

На каждую пластинку наносились марки интенсивности через девятиступенчат
ослабитель.

Спектры фотографировались в ближнем ультрафиолете и в видимой области
пластинках «Изоорто» — чувствительность 32 ГОСТ; в среднем ультрафиолете на ди

зитивных сверхконтрастных — чувствительность 0,5 ГОСТ; в красной части спектра панхроматических пластинках «Agfa» высокой чувствительности.

Проявитель, фиксаж и время проявления стандартные [12]. Фотометрирование мков проводилось на микрофотометре МФ-2.

Для определения координационных чисел гидратации использованы едующие уравнения, полученные нами ранее [10]. Для ионов $Cu^{2+}$, $Co^{2+}$ сло молекул воды $n$ [10], входящих в состав смешанной спирто-водной олочки иона, вычислялось по уравнению:

$$\lg \frac{y}{1-y} = -n \lg [H_2O] + \lg A, \qquad (1)$$

я иона $Nd^{3+}$ — по уравнению:

$$\lg \frac{x}{1-x} = n \lg [H_2O] + \lg B. \qquad (2)$$

В этих уравнениях $[H_2O]$ — молярная концентрация воды, добавленной в спиртовой раствор; $y = D/D_0$ и $x = D/D_0'$, где $D$ — оптическая лотность спирто-водного раствора, $D_0$ — чисто спиртового и $D_0'$ — чисто дного растворов данной соли в области поглощения; $A$ и $B$ — постоянные личины.

Составляя серию спиртовых растворов одной и той же концентрации ли в растворах, но при различной молярной концентрации воды, и измеия опытным путем оптические плотности растворов при одной и той же ине волны в области поглощения растворов, можем, пользуясь уравнеем (2) или (1), графически определить $n$.

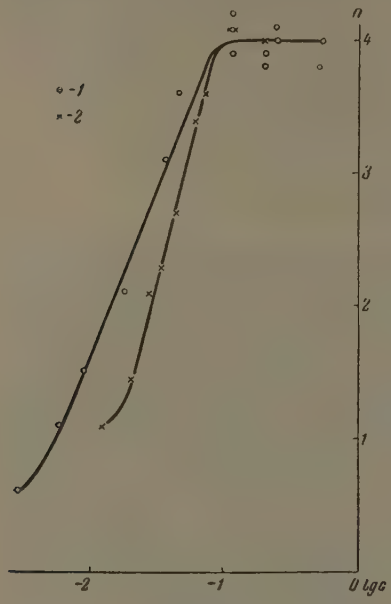
Значения $y$ и $x$ вычислены по формулам данным одним из нас ранее [10]. ри работе на приборах с фотографической регистрацией спектра по форле (12), при работе на стилометре—по формуле (13). В таблице приведены значения $n$, полученные для различных концентраций хлористых лей меди, кобальта и неодима в спирто-водных растворах.

| $c_{CuCl_2}$ | $n$ | $c_{CoCl_2}$ | $n$ | $c_{NdCl_3}$ | $n$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,00287 | 0,6 | 0,12 | 1,1 | 0,07 | 1,0 |
| 0,00595 | 1,1 | 0,0198 | 1,45 | 0,34 | 2,8 |
| 0,00892 | 1,5 | 0,027 | 2,1 | 0,60 | 3,0 |
| 0,01784 | 2,1 | 0,0276 | 2,1 | | |
| 0,03568 | 3,1 | 0,029 | 2,1 | | |
| 0,0446 | 3,6 | 0,0328 | 2,3 | | |
| 0,1116 | 4,2 | 0,047 | 2,7 | | |
| 0,113 | 3,9 | 0,0596 | 3,4 | | |
| 0,197 | 3,8 | 0,0726 | 3,6 | | |
| 0,200 | 3,9 | 0,109 | 4,1 | | |
| 0,242 | 4,1 | 0,1214 | 4,1 | | |
| 0,497 | 3,8 | 0,1942 | 4,0 | | |
| 0,531 | 4,0 | | | | |

Для каждой серии растворов, при одной постоянной концентрации ли, но при различных добавках воды (добавки воды составляли не льше 10%), изучалось не менее четырех растворов, и построение графив для определения $n$ проводилось не менее чем по четырем точкам. таблице каждое значение $n$, полученное для различных концентраций ли в разных сериях растворов, представляет собой средний результат -9 определений. Ошибка в определении величины $n$ колеблется от 0,1 и малых концентрациях соли до 0,3 при больших концентрациях соли смешанном растворе. Для системы $NdCl_3$ — $C_2H_5OH$ — $H_2O$ концентраия $NdCl_3$, равная 0,6 *моль/л*, соответствует почти насыщенному раствору.

Как видно из таблицы, для ионов меди и кобальта числа гидратации зрастают с возрастанием концентрации соли в растворе. Эта зависимость

в полулогарифмическом масштабе имеет прямолинейный вид для $CuCl_2$ в и тервале концентраций примерно от 0,004 до 0,08 *моль/л*; для $CoCl_2$ — 0,015 до 0,1 *моль/л* (рисунок). В координатах $n$ и концентрация соли э зависимость имеет вид кривой насыщения и характеризуется для обе солей значением числа гидратац при насыщении, равным четырем.




Зависимость числа гидратации $n$ от логарифма концентрации электролита: *1* — $CuCl_2$; *2* — $CoCl_2$

Аналогично ионам меди и кобал та гидратируется и ион неодим Число гидратации, соответствующ насыщению для иона неодима, рав трем.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для всех трех исследованны нами тройных систем (хлористой м ди, хлористого кобальта и хлори того неодима в спирто-водных ра творах) общим является возрастан числа молекул воды в смешанно спирто-водной оболочке иона с во растанием концентрации соли в ра творе.

Причина такого неравноправно замещения молекул спирта молек лами воды в сольватной оболоч иона при возрастании концентраци соли в смешанном растворе закл чается в следующем.

Рассмотрим два спиртовых ра твора, в которых концентрации сол будут довольно сильно отличатьс друг от друга. Если теперь в об раствора вводится одно и то же число молекул воды на кажду молекулу соли, то абсолютное содержание воды в растворе буде больше в том, в котором имеется бóльшая концентрация соли.

Поэтому ионы соли и молекулы воды в случае раствора с меньше концентрацией соли будут находиться друг от друга в среднем на бóл ших расстояниях, чем в случае раствора с большей концентрацией сол Вследствие этого вероятность замены в сольватной оболочке иона молеку спирта молекулами воды будет меньше в первом растворе, чем во втором При малых концентрациях соли в бинарном растворителе только некоторы молекулы воды, приблизившись на достаточно близкое расстояние к сол ватированным спиртом ионам соли, могут заместить молекулы спирт в сольватной оболочке иона.

Ввиду того что распределение молекул воды между ионами соли равн вероятно, в сольватной оболочке каждого иона будет первоначально з мещаться преимущественно одна молекула спирта.

Если соотношение молекул соли и воды оставлять неизменным, то пр возрастании концентрации соли будет увеличиваться и абсолютное содер жание воды в растворе. Вследствие этого вероятность внедрения молеку воды в сольватные оболочки ионов увеличивается — начинает замещатьс вторая молекула спирта в сольватной оболочке иона. Поэтому при изме рении гидратации в этом состоянии получается число гидратации, близко к двум.

Такой процесс будет продолжаться и далее вплоть до полной замен в сольватной оболочке иона молекул спирта молекулами воды.

Таким образом, с увеличением концентрации соли, даже при одном

м же содержании воды в растворе, молекулы воды все в большей и льшей степени замещают молекулы спирта в смешанной сольватной олочке иона. Этот процесс, очевидно, должен закончиться лишь при кой концентрации соли в спирто-водном растворе, когда произойдет ная гидратация всех ионов. Именно такой ход зависимости чисел дратации от концентрации соли в растворе получен нами для ионов $^{2+}$, $Co^{2+}$, $Nd^{3+}$.

Если в двойной системе (соль — растворитель) сразу же происхо- г окружение иона максимальным числом молекул растворителя, то тройной системе существуют смешанные сольваты, состав которых висит от соотношения растворителей. При увеличении количества ного из растворителей, например воды, его молекулы постепенно мещают в сольватной оболочке иона молекулы другого растворителя.

Высказанные нами выше соображения могут быть подтверждены и точки зрения процессов комплексообразования в тройных растворах. к, например, при исследовании комплексообразования в растворах рхлората кобальта с добавками LiCl было показано [13, 14], что усложние комплексов кобальта с ионами хлора наблюдается при возрастании нцентрации перхлората кобальта в растворе. В нашем случае для хлостых солей меди, кобальта и неодима мы получили аналогичную завимость.

Это совпадение, как нам кажется, не является случайным, ибо исследонные нами тройные системы подобны системе, изучавшейся М. С. Барнок. Действительно, исследованная им система слагается из трех вестн: соль — растворитель — третье вещество (LiCl). В нашем случае стема также состоит из трех веществ: соль — растворитель — третье щество (вода). Как видим, отличие заключается лишь в «третьем веществе». нако роль этого «третьего вещества» фактически одна и та же. В перм случае в качестве аддендов выступают ионы хлора, во втором — молелы воды; в первом случае ионы хлора идут на образование кобальторидных комплексов различного состава в зависимости от концентрации ли в растворе; во втором случае молекулы воды в различной степени дут участвовать в образовании смешанной сольватной оболочки ионов.

Далее, из наших измерений следует, что наибольшее число гидратации ионов меди и кобальта равно четырем, для иона неодима — трем.

Из пространственных и энергетических расчетов К. П. Мищенко 5] следует, что координационные числа гидратации для двух зарядных нов с не слишком малым радиусом должны равняться шести, для таких трехзарядных ионов — шести или восьми.

Для того чтобы объяснить это несоответствие, необходимо учесть следуюе обстоятельство.

В основе определения наибольшего числа гидратации в нашей метоке лежит то, что оно определяется как наибольшее число из зависимости от концентрации соли в смешанном растворителе.

Именно, наибольшее число гидратации получается при больших нцентрациях соли. Однако при больших концентрациях соли в растворе, бенно в органических жидкостях, последняя будет находиться преимуственно в недиссоциированном состоянии и поэтому необходимо уже ворить не о гидратации ионов, а рассматривать молекулы соли, гидратизанные водой.

Тогда в случае хлористых солей меди и кобальта к ионам $Cu^{2+}$ и $Co^{2+}$ е присоединено по два атома хлора; иными словами, из общего числа ординационных связей этих ионов две связи будут заняты атомами ора, и только за счет остальных связей будет осуществляться гидратаи. Так как в случае ионов меди и кобальта наибольшее число гидратаи по нашим измерениям равно четырем, то получаем, что на долю гиатации должно приходиться также четыре связи. Тогда суммарное координационное число этих ионов будет складываться из координационных

связей, занятых атомами хлора (две), и координационных связей, занятн в случае гидратации водой (четыре), т. е. максимальное число гидратаці этих ионов будет равно шести.

Аналогично, в случае хлористого неодима максимальное число ги ратации $Nd^{3+}$ получим, если просуммируем число координационнн связей, занятых хлором (три), и число координационных связей, занятн наибольшим числом молекул воды, гидратирующих ионы неодима в спирт водном растворе. По нашим измерениям для иона неодима оно равно тре Тогда и для иона $Nd^{3+}$ получаем максимальное число гидратации, равн шести.

Учитывая все вышесказанное, видим, что полученные нами максимал ные координационные числа гидратации ионов $Cu^{2+}$, $Co^{2+}$, $Nd^{3+}$ соглас ются с литературными данными [4, 6] и, как следствие этого, подтвержда справедливость и применимость выбранного нами для определения эт чисел метода спектров поглощения.

## ВЫВОДЫ

1. Методом спектров поглощения изучена гидратация ионов меди к бальта и неодима в спирто-водных растворах. Для ионов $Cu^{2+}$, $Co^{2+}$ чис гидратации $n$ возрастают с возрастанием концентрации соли в раствор В координатах $n$ и концентрациях соли эта зависимость имеет вид кр вой насыщения и характеризуется для обеих солей значением числа ги ратации при насыщении, равным четырем. Аналогично гидратируется ион $Nd^{3+}$. Число гидратации, соответствующее насыщению, для иона н одима равно трем.

2. Опираясь на литературные данные и учитывая предельные чис гидратации, из хода зависимости $n$ от концентрации соли при насыщени мы получили максимальные координационные числа гидратации изуче ных ионов. Для всех трех ионов: $Cu^{2+}$, $Co^{2+}$, $Nd^{3+}$, максимальное коо динационное число гидратации оказывается равным шести.

Ленинградский технологический институт
Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила
21.VI.1956

## ЛИТЕРАТУРА

1. E. Darmois, Journ. chim. phys., 43, 1, 1946; Mem. d. Sc. Phys., 48, Paris, 194
2. А. Г. Пасынский, Журн. физ. химии, 11, 606, 1938.
3. О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 398; № 4, 627, 1952.
4. К. П. Мищенко, Журн. физ. химии, 26, 1736, 1952.
5. К. П. Мищенко и А. М. Сухотин, Журн. физ. химии, 27, 26, 1953.
6. G. Journet, J. Vadon, Bull. Soc., chim., avril, 24, 593, 1955.
7. В. Ротштейн, ДАН, 71, 335, 1950.
8. Н. М. Барон и К. П. Мищенко, Журн. общ. химии, 18, 2067, 1948.
9. J. Bjerrum a. Jorgensen, Acta chem. Scand., 7, 1951, 1953.
10. И. С. Поминов, Кандидатская диссертация, Казанский гос. ун-т, 1955.
11. Ю. В. Карякин, Чистые химические реактивы, Госхимиздат, 1947.
12. В. К. Прокофьев, Фотографические методы количественного спектрал ного анализа металлов и сплавов, ч. II, Гостехиздат, М.—Л., 1951.
13. М. С. Барвинок, Изв. АН СССР, сер. физ., 12, 636, 1948.
14. М. С. Барвинок, Докторская диссертация, ИОНХ АН СССР, 1953.

## SOLVATION OF IONS IN ELECTROLYTE SULUTIONS

### V. COORDINATION NUMBERS OF COPPER, COBALT AND NEODYMIUM ION HYDRATION IN ALCOHOL—AQUEOUS SOLUTIONS

***K. P. Mishchenko* and *I. S. Pominov*** *(Kazan)*

Summary

The authors have studied the hydration of copper, cobalt and neodymium ions in ohol-water solutions. For $Cu^{2+}$ and $Co^{2+}$ ions the hydration numbers $n$ grow with the ncentration of the salt in the solution. If $n$ is plotted against the salt concentration, graph has the appearance of a saturation curve and is characterized for both salts a hydration number equal to 4, which is the value for saturation. With the $Nd^{3+}$ ion case is similar, but the hydration number corresponding to saturation is 3.

Baseid on published data with account taken of the limiting hydration numbers the hors have used the curve expvessing the variation of $n$ with salt concentration in case of saturation and obtained the maximum coordination number of hydration. This been found to be 6 for all of the three ions, $Cu^{2+}$, $Co^{2+}$ and $Nd^{3+}$.

# ПОВЕДЕНИЕ УГЛЕРОДИСТОГО АНОДА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ КРИОЛИТ-ГЛИНОЗЕМНЫХ РАСПЛАВОВ

*Л. Н. Антипин и В. К. Дудырев*

Механизм анодного окисления углеродистого электрода в криоли глиноземных расплавах зависит от анодной плотности тока. Этот проце является сложным и многоступенчатым.

В предыдущих работах [1, 2] на основании исследования зависимости состава ано ных газов и потенциала анода от плотности тока было показано, что электролити ское окисление в изученном интервале плотностей тока (от 0 до 1 А/*см*²) протекает три стадии. Первая стадия (от 0 до 0,1 А/*см*²) характеризуется образованием повер ностных углерод-кислородных соединений, причем изменение потенциала с плотн стью тока строго подчиняется экспоненциальному закону. В интервале от 0,1 до 0 А/*см*² характер процесса меняется. В этих условиях становится возможным разр ионов кислорода в межбазисных плоскостях решет углерода и проникновение его в толщу электрода. наконец, выше 0,3 А/*см*² процесс снова переносится поверхность анода и сопровождается образование главным образом, $CO_2$.

В работе [3] показано, что в определенных усл виях действительно происходит диффузионное прони новение кислорода в глубину электрода. Однако э условия были выяснены недостаточно.

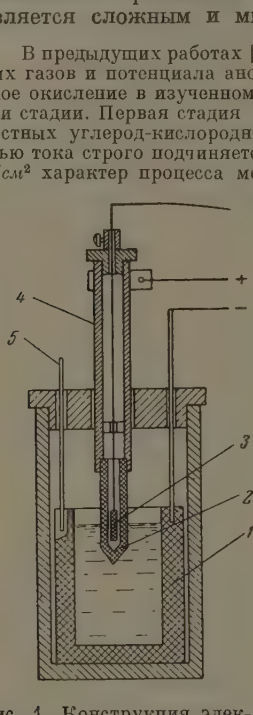
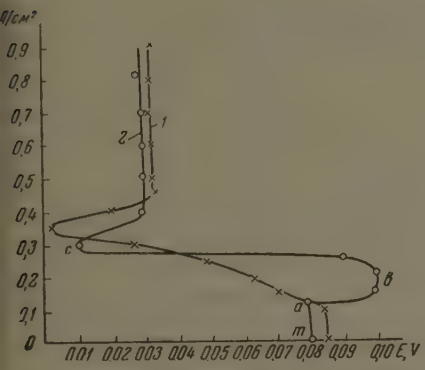



Рис. 1. Конструкция электролитической ячейки: *1* — графитовый тигель; *2* — графитовая пробирка; *3* — угольный электрод с нихромовым токоподводом; *4* — трубка из жароупорной стали; *5* — хромель-алюмелевая термопара

В настоящем исследовании при помощи мет дики, применяемой в водных растворах [4] и и пользованной С. И. Ремпелем для расплавленны солей, было произведено уточнение некоторых указанных выше положений. Электролизер (ри 1) представлял собой графитовый стакан который одновременно являлся катодом. Ан дом служила графитовая пробирка *2*. Внутр пробирки находился электролит того же с става, что и в стакане (42% NaF, 55% $AlF_3$ 3% $Al_2O_3$). Вставленный в пробирку угольны стержень *3* служил электродом сравнения. Ме ду этим электродом и внутренней (диффузио ной) стороной пробирки производились замер потенциала в зависимости от плотности ток Измерения проводились двумя способами. Пе вый способ заключался в фиксировании поте циала при $I = 0$, после выдержки ячейки п током в течение трех минут. Полученная зав симость приведена на рис. 2, кривая *1*. Мет позволял определять только устойчивую час потенциала и не давал возможности улови быстро исчезающую поляризацию. Для сравнения при этом бы произведены измерения при включенном токе. Полученная кривая (рис. 3) включает кроме электрохимической составляющей и омическ падение напряжения в цепи пробирка — внутренний электрод. При опр делении величины омического падения напряжения $IR$ учитывалось, ч она должна определяться, главным образом, падением напряжения в те самой пробирки. Падения напряжения в электролите между внутренн

ороной пробирки и электродом сравнения не должно составлять заметной еличины, вследствие значительной разницы в сопротивлениях графита электролита.

Для определения $IR$ применялся следующий прием. Внутренний лектрод опускался до плотного соприкосновения с дном пробирки. При ом считалось, что электрохимическая составляющая таким путем была ключена, а ток распределялся по стенке так же, как при подключении закрытому концу пробирки отрицательного полюса в отсутствие электро-ита.




с. 2. Зависимость потенциала на внут-ней (диффузионной) стороне графито-й пробирки от плотности тока при 790°С: — при $I = 0$ после обработки током воз-стающей плотности; 2 — полученная вы-танием $IR$ из общего падения напряже-ния на зажимах катод-анод

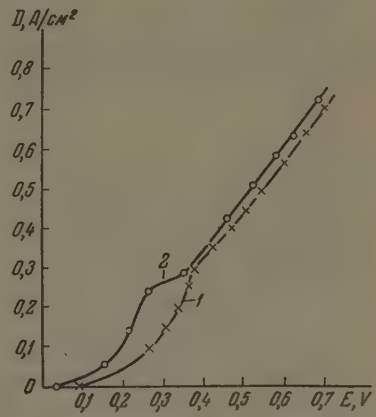



Рис. 3. Зависимость напряжения на отдельных участках электролитической ячейки от плотности тока: 1 — общее падение напряжения между катодом и анодом; 2 — омическое падение напряжения в теле пробирки анода ($IR$)

Измерения показали отсутствие линейной зависимости между напряже-ем и плотностью тока в интервале от 0 до 0,3 А/см² (рис. 3, кривая 2). ключением значений, отложенных на этой кривой, из суммарной вели-ны напряжения между внутренней стороной пробирки и электродом авнения получены результаты, представленные на кривой 2 (рис. 2). ривая 2 не может считаться достаточно надежной, так как ошибка в определении довольно велика. Однако совпадение ее с кривой 1 на участ-х от 0 до 1,0 А/см² и от 0,3 А/см² и выше дает некоторую уверенность в зможности обсуждения обеих кривых.

Интервал плотности тока 0,1—0,3 А/см², в котором кривые 1 и 2 не впадают, согласно сказанному выше, отвечает процессу проникновения слорода на внутреннюю сторону пробирки. С. И. Ремпелем [3] было мечено, что диффузионный потенциал быстро падает при выключении ка. Сравнение кривых 1 и 2 подтверждает это.

Метод, основанный на измерении остаточного потенциала электрода сле выключения тока, не позволяет уловить быстро исчезающий прирост ляризации на участке от 0,1 до 0,3 А/см², характеризующийся петлей с (рис. 2). Максимальный прирост потенциала по сравнению с его личиной при $I = 0$ составляет 0,02 V.

Интересным является тот факт, что при достижении плотности тока 3 А/см² происходит резкое падение потенциала на внутренней стороне обирки. При дальнейшем увеличении плотности тока он снова несколько зрастает, но уже не достигает прежней величины.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом.

Несовпадение на 0,08 V между начальными потенциалами внутренн стороны пробирки и электрода сравнения (точки *o* и *m* рис. 2) обусловле различием в углеродистом материале. Как уже упоминалось, пробир была изготовлена из графита, а электрод сравнения — из дугового угл Неодинаковая способность к адсорбции кислорода графитом и угл является причиной разницы в потенциалах в начале опыта *. При нал жении тока плотностью до 0,1 А/*см*² потенциал диффузионной сторон пробирки не меняется, так как весь кислород, разряжающийся на ее пол ризованной стороне, расх дуется на образование повер ностных соединений. Пр достижении плотности то 0,1 А/*см*² начинается прони новение кислорода на вну реннюю сторону. В связи этим потенциал внутри пр бирки начинает повышатьс Резкое падение потенциал на этом участке после выклю чения тока объясняется сп собностью растворенно кислорода разрушать прочные поверхностные соединения. При наличии то потенциал на участке от 0,1 до 0,3 А/*см*² поддерживается непрерыв поступающим с поляризованной стороны кислородом. После отключени тока кислород не только перестает поступать, но и разрушает поверхнос ные соединения на внутренней стороне пробирки, причем образуют CO и $CO_2$. Потенциал внутренней стороны при этом уменьшается.

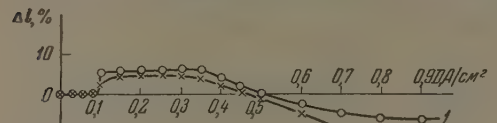



Рис 4. Изменение размеров анода в зависимости от плотности тока в процентах: *1* —изменение диаметра анода; *2*—изменение длины анода

При плотности тока 0,3 А/*см*² начинается процесс электрохимическо образования $CO_2$; количество диффундирующего кислорода сокращает почти до нуля в связи с переносом процесса окисления снова на повер ность. В этот момент, по-видимому, начинается процесс обратной диффуз растворенного кислорода, так как его концентрация вблизи внутренне поверхности пробирки превышает концентрацию на поляризованной ст роне, и потенциал внутренней стороны падает. При дальнейшем увел чении плотности тока потенциал снова несколько возрастает, вероятн вследствие повышения концентрации $CO_2$ в газовой фазе у наружной повер ности и частичной его диссоциации.

Поскольку внедрение кислорода в межбазисные плоскости углеродн решетки должно сопровождаться увеличением ее параметров, бы небезынтересно проверить это особым экспериментом. Опыт, несмотр на его примитивность, дал положительные результаты. Испытуемы образец подвергался последовательной обработке током возрастающе плотности. При каждом фиксированном ее значении анод выдерживал в течение трех минут, после чего извлекался из электролита и микроме ром измерялся по нескольким направлениям его диаметр. За окончатель ный результат принималось среднее значение из четырех замеров.

Из рис. 4 (кривая *2*) видно, что при плотности тока 0,1 А/*см*² происход заметное увеличение диаметра. В интервале 0,1—0,3 А/*см*² достигнуть замеры не меняются, а затем начинается непрерывное уменьшение диаметр связанное частично с удалением внедренного кислорода и, главны образом, с выгоранием анода с поверхности. Для разделения влияния эти двух причин на уменьшение размеров анода методика измерений бы несколько изменена. В качестве анода был взят сплошной цилиндрически стержень, на образующей которого были нанесены две риски. Изменени

* Оба эти потенциала, по-видимому, нельзя принимать за равновесные. Прочност поверхностных углерод-кислородных соединений очень велика, и установлен равновесия является длительным процессом.

сстояния между ними при обработке током по тому же принципу, что и нее, выражено кривой *1*. Из рисунка видно, что до плотности тока 3 А/*см*² между обеими зависимостями наблюдается хорошее совпадение. ри дальнейшем увеличении плотности тока кривые резко расходятся. осле уменьшения расстояния между рисками до величины, несколько же первоначальной, дальнейшего изменения практически не наблюдается. Это свидетельствует о том, что уменьшение диаметра анода при плотности тока выше 0,3 А/*см*² в основном связано с его горением. Естественно, что этот процесс не может сказаться на изменении расстояния между рисками.

Все приведенные данные свидетельствуют о правильности ранее высказанных [1, 2] представлений о механизме электрохимического окисления углерода при электролизе расплавов, содержащих в своем составе кислород.

## ВЫВОДЫ

1. Подтверждено высказанное ранее предположение о ступенчатом характере процессов, протекающих на аноде при увеличении плотности тока.

2. Показано, что в пределах плотности тока от 0,1 до 0,3 А/*см*² происходит увеличение потенциала на диффузионной стороне анода. Установлено, что в этом интервале наблюдается рост линейных размеров анода.

Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступила
25.VI.1956

## ЛИТЕРАТУРА

Л. Н. Антипин и А. Н. Худяков, ДАН, **100**, 93, 1955.
Л. Н. Антипин и А. Н. Худяков, Журн. прикл. химии, 28,908, 1956.
С. И. Ремпель, Труды IV совещания по электрохимии АН СССР, 1956.
А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, **10**, 568, 1937.

---

## THE BEHAVIOR OF A CARBON ANODE IN THE ELECTROLYSIS OF CRYOLITE-ALUMINA SOLUTIONS

***L. N. Antipin*** **and** ***V. K. Dudyrev***

Summary

The electrochemical investigation of the diffusion of oxygen in a carbon anode in e electrolysis of cryolite-alumina melts showed this process to take place within the rrent density limits of 0.1—0.3 *a/cm*². The embedding of oxygen into the interstitial anes of the carbon lattice is accompanied by an increase in size of the anode in the above entioned current density range.

# ЭЛЕКТРОДИФФУЗИЯ В СПЛАВЕ КАЛИЙ — НАТРИЙ

*С. И. Дракин и А. К. Мальцев*

Явление переноса компонентов металлического сплава при пропускании через него постоянного электрического тока, которое было предложено называть электродиффузией [1], приобретает в настоящее время значительный интерес ввиду возможности его практического использования. Одним из нас было показано [2], что проведение электродиффузии в эвтектических сплавах, находящихся при температуре, близкой к температуре плавления эвтектики, позволяет добиться почти полного разделения компонентов сплава. В самые последние годы появились работы, в которых при помощи электродиффузии было осуществлено частичное разделение изотопов ртути [3] и галлия [4], при этом оказалось, что сравнительно большое изменение изотопного состава галлия может быть достигнуто уже при разности потенциалов в несколько вольт. Есть основания предполагать, что электродиффузия может найти применение для получения сверхчистых металлов. Все это делает наобходимым обстоятельное изучение данного явления.

Для исследования была выбрана система калий — натрий, которая ввиду сходства электронного строения атомов компонентов и возможности проведения опытов при сравнительно низкой температуре является удобным объектом для выявления закономерностей электродиффузии.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Все опыты проводились при температуре 100°. Термостат был изготовлен из нержавеющего серебренного сосуда Дьюара, емкостью 1 *л*, закрытого крышкой. В сосуд наливалось около 200 *см*³ дестиллированной воды, которая поддерживалась в состоянии кипения при помощи небольшого электрического нагревателя. Образующийся пар конденсировался в обратном холодильнике; холодильником служила укрепленная на крышке медная трубка диаметром 1 *см* и длиной 50 *см*; охлаждения наружным воздухом было достаточно для конденсации паров воды. Такой простой по устройству термостат работал непрерывно десятки суток, не требуя никакого наблюдения. Колебания температуры в данном термостате могут быть обусловлены только изменениями атмосферного давления. Эти изменения происходят очень медленно и лежат в пределах ±15 *мм* рт. ст., что соответствует изменению температуры кипения ±0,5°.

Сплавы калия и натрия готовились осторожным сплавлением компонентов в открытой пробирке. При сплавлении эти металлы покрываются слоем окислов, которые в течение некоторого времени предохраняет их от дальнейшего окисления. После сплавления пробирка быстро запаивалась и получалась ампула, в которой сплав мог сохраняться сколь угодно долго.

Для отделения металла от окислов закрытая ампула нагревалась, а затем переворачивалась, при этом основная масса сплава стекала в противоположный конец ампулы, а окислы вместе с остатками сплава оставались прилипшими к стеклу. Применяемые для опытов калий и натрий имели температуры плавления 63,5 и 97,6°, что совпадает с данными, приводимыми в справочниках.

Исследование электродиффузии производилось в спиральных трубках, устройство которых изображено на рис. 1. Трубки изготавливались из обычного стекла. Их внутренний диаметр равнялся 1,5—3 *мм*, толщина стенок 0,5—0,7 *мм*. Во всех опытах трубки имели 4 витка, как показано на рис. 1, каждый виток соответствовал участку длиной 10 *см*.

Спиральная форма трубки имеет существенное значение. Как уже указывалось [1], результаты обширных исследований электродиффузии, проведенных Р. Креманом и его сотрудниками, не могут быть использованы для количественных сопоставлений ввиду того, что опыты производились в прямых горизонтальных трубках небольшой длины. В этом случае картина электродиффузии искажается конвекционными токами

сплаве, возникающими в результате неравномерного выделения тепла, обусловленными неоднородностью сплава, различной толщиной стенок трубки и другими причинами. Ле-Блан и Ек [5] впервые обнаружили этот факт и применили для исследования электродиффузии зигзагообразные трубки; в этом случае конвекционные токи в разно расположенных отрезках трубки направлены навстречу друг другу, и поэтому действие конвекции ограничено отдельными участками трубки. Очевидно, что аналогичное явление будет иметь место в трубке, изображенной на рис. 1.

Наполнение трубок производилось путем засасывания вакуум-насосом жидкого сплава в нагретую трубку. Сплав должен засасываться быстро, иначе образуются пузырьки. Для того чтобы сплав не попадал в вакуумную систему, вслед за трубкой имелся капилляр, охлажденный ниже температуры плавления сплава. Попадая в капилляр, сплав сразу затвердевал, и его движение останавливалось. После наполнения концы трубки очищались от сплава, в них вставлялись подводящие ток платиновые электроды, затем оба конца трубки запаивались. Наполненная сплавом трубка заключалась в стеклянную оболочку и помещалась в термостат, в пары кипящей воды.

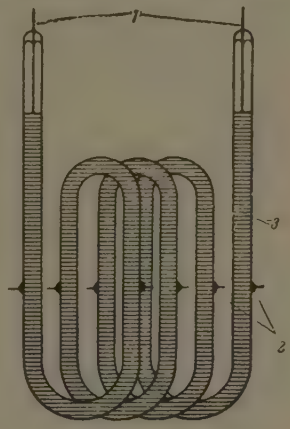



Рис. 1. Трубка для изучения электродиффузии: *1* —электроды, подводящие ток; *2*—электроды для определения удельного сопротивления сплава; *3* — исследуемый сплав

Для изучения электродиффузии нами был разработан метод, позволяющий определять в любой момент времени состав сплава в различных участках трубки, не извлекая ее содержимого и не производя химического анализа. Определение состава производилось путем измерения удельной электропроводности сплава.

Для этого в трубку впаивалось несколько небольших платиновых электродов (рис. 1). Перед этим трубка калибровалась, она наполнялась чистой ртутью, через нее пропускался ток определенной силы и измерялось падение напряжения между каждой парой электродов. Имея эти данные и производя те же измерения с трубкой, наполненной сплавом, можно было вычислить его удельное сопротивление. Удельное сопротивление сплава калий—натрий сильно зависит от состава, эта зависимость известна [6]. Определение состава при помощи данного метода производится в течение нескольких минут, и не требует прекращения опыта.

Источником ошибок в данном методе является наличие пузырьков в трубке со сплавом. Эти пузырьки содержат водород, который выделяется при взаимодействии сплава с парами воды, окклюдированными на стенках трубки. Для того чтобы предотвратить указанное явление, нужно тщательно высушивать трубку пропусканием через нее тока нагретого сухого воздуха. Чем меньше диаметр трубки, тем больше отношение ее поверхности к объему, поэтому в очень узких трубках пузырьков выделяется очень много, и измерения становятся невозможными. Опыты показали, что в хорошо высушенной трубке диаметром 2,5—3 *мм* образующийся водород полностью растворяется в сплаве и не выделяется в виде пузырьков.

Источником тока в опытах служила батарея свинцовых аккумуляторов емкостью 10 ампер-часов. Сила тока, проходящего через трубку со сплавом, составляла 1,5—2 *a* и поддерживалась постоянной при помощи низкоомного реостата. Измерения силы тока производились путем определения падения напряжения на участке проволоки с точно определенным сопротивлением, которая была включена последовательно в цепь. Эти измерения производились при помощи потенциометра типа П-4 с точностью 0,1 mV. Измерения падения напряжения на отдельных участках трубки со сплавом производилось потенциометром типа ПП с точностью до 0,01 mV.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

В данном исследовании ставилась задача изучить стационарное распределение компонентов, которое наступает при достаточно длительном пропускании тока через сплав. Для стационарного состояния ранее было получено [1] соотношение:

$$\ln \frac{a_2'}{a_2''} - \ln \frac{a_1'}{a_1''} = K \frac{\Delta E_{1-2}}{T}, \qquad (1)$$

где $a$ — активность, $\Delta E_{1-2}$ — падение напряжения на участке меж точками 1 и 2, $T$ — абсолютная температура, индексы (′) и (″) относят к первому и второму компонентам, $K$ — постоянная величина, котор мы будем называть коэффициентом электродиффузии *.

В наших опытах изменение концентрации сплава не превышало 4 В таком интервале концентраций коэффициент активности можно счита постоянным, поэтому в формуле (1) акти ности можно заменить концентрациями.

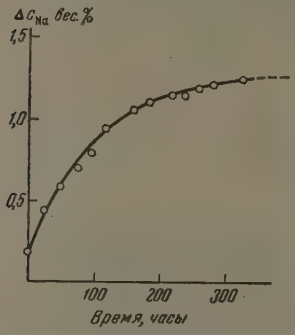



Рис. 2. Изменение концентрации сплава при пропускании электрического тока. Среднее содержание натрия в сплаве— 3,26 вес. % $\Delta c_{Na}$ — разность концентраций натрия в крайних участках трубки

Нами были исследованы сплавы, соде жащие 3,26; 14,0; 59,5; 67,9; 86,7 и 97, вес. % натрия. Для достижения стациона ного состояния требовалось 300 — 400 часо Рис. 2 показывает достижение стациона ного состояния в случае сплава, первон чально содержавшего 3,26% Na. Аналоги ные кривые были получены и для друг сплавов. Они давали возможность считат что стационарное состояние было действ тельно достигнуто. Данные определений с става сплавов в стационарном состоянии пр ведены в табл. 1.

Приведенные результаты указывают интересный факт — в сплавах с больш содержанием калия (трубки № 1 и 2) натр передвигается к аноду, а в сплавах, соде жащих много натрия, к аноду диффундиру калий. Кроме сплавов указанной концентр ции нами был изучен сплав, содержащ 48,0 вес. % натрия; в этом сплаве после пропускания тока в течен 200 час. не было обнаружено никакого изменения концентрации.

Таблица 1

**Стационарный состав сплавов, достигаемый в результате электродиффузии**

| Номера отрезков трубки, считая от катода | № трубки | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | | 6 | |
| | Исходное содерж. Na, вес. % | | | | | | | | | | | |
| | 3,26 | | 14,0 | | 59,5 | | 67,9 | | 86,7 | | 97,28 | |
| | Длительность пропускания тока, часы | | | | | | | | | | | |
| | 326 | | 362 | | 242 | | 397 | | 397 | | 330 | |
| | $\Delta E$, mV | вес. % Na | $\Delta E$, mV | вес. % Na | $\Delta E$, mV | вес. % Na | $\Delta E$, mV | вес. % Na | $\Delta E$, mV | вес. % Na | $\Delta E$, mV | вес. Na |
| 1 | 5,30 | 2,57 | 11,56 | 12,20 | 6,50 | 59,7 | 5,61 | 68,3 | 3,85 | 87,46 | 5,78 | 98 |
| 2 | 5,48 | 2,72 | 11,27 | 12,90 | 8,03 | 59,8 | 6,17 | 68,6 | 4,62 | 87,25 | 11,61 | 97 |
| 3 | 5,77 | 3,11 | 14,34 | 13,29 | 6,95 | 59,7 | 4,86 | 68,0 | 14,48 | 86,38 | 6,17 | 97 |
| 4 | 5,60 | 3,24 | 13,10 | 13,50 | 7,63 | 59,5 | 6,88 | 67,9 | 4,70 | 85,64 | 5,36 | 97 |
| 5 | 6,02 | 3,61 | 11,84 | 14,28 | 5,64 | 59,0 | 6,93 | 67,7 | | | 4,94 | 96 |
| 6 | 5,58 | 3,82 | 13,41 | 15,66 | 5,98 | 58,9 | 6,50 | 67,2 | | | | |

Таблица 2

| Концентрация, вес. % Na | 3,26 | 14,0 | 48,0 | 59,5 | 67,9 | 86,7 | 97,28 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $K \cdot 10^{-3} \cdot \frac{град}{вольт}$ | 5,4 | 1,6 | 0 | —0,4 | —0,8 | —1,8 | —9,7 |

* Важные критические замечания относительно вывода данного уравнения бы сделаны Б. Барановским [7, 8], который, используя методы термодинамики необ тимых процессов, уточнил физический смысл величины $K$.

Аналогичное явление изменения направления электродиффузии было аружено Креманом в системах Hg — Na, Hg — K и Hg — Ba, в этих льгамах при концентрациях ниже соответственно 2,0; 2,5 и 2,7 вес.% рий, калий и барий диффундируют к аноду, а при более высоких центрациях — к катоду [9, 10]. В других сплавах инверсия электро-рфузии не наблюдалась, несмотря на большое количество изученных тем.

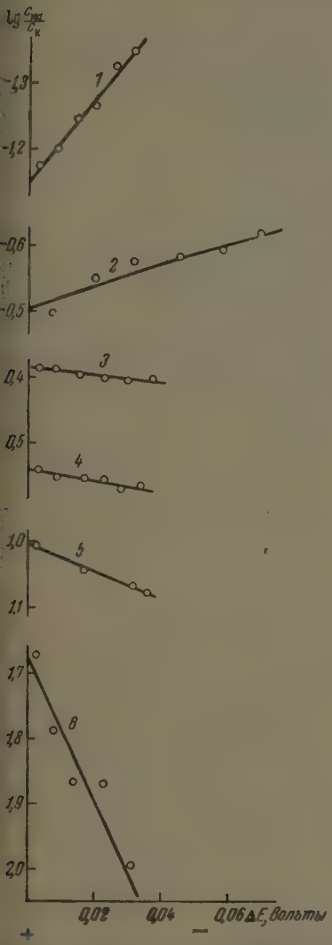



Рис. 3. Стационарное распределение компонентов сплава K — Na в электрическом поле

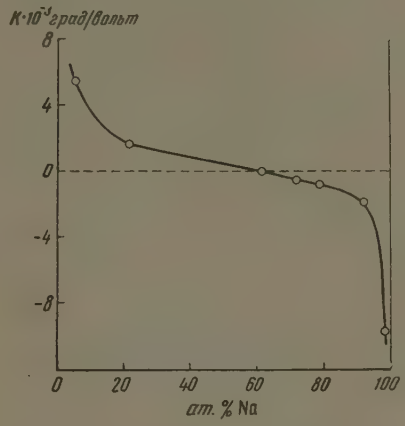



Рис. 4. Зависимость коэффициента электродиффузии от состава сплава

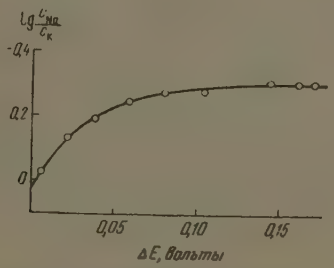



Рис. 5. Распределение компонентов сплава K — Na в электрическом поле по данным работы [11]

Согласно уравнению (1) логарифм отношения концентраций компонен-в сплава является линейной функцией падения напряжения. С целью роверки этой зависимости были построены графики, изображенные на ис. 3. Для расчетов брались концентрации, выраженные в атомных роцентах. Как видно, во всех изученных случаях зависимость близка линейной, отклонения от линейной зависимости лежат в пределах оши-к опытов.

Построенные графики позволяют определить коэффициенты электро-

диффузии $K$. Вычисленные величины $K$ собраны в табл. 2 и их зависимо от состава представлена на рис. 4.

Следует отметить большую величину коэффициентов электродиффу в изученной нами системе. По данным Ле-Блана и Ека [5] мы вычисл коэффициенты электродиффузии для разбавленных растворов натри кальция в ртути, они оказались равными соответственно 332 и 81 *град/во* следовательно, в указанных амальгамах величины $K$ в десятки раз мен чем в системе калий — натрий. Таким образом, величина коэффициента э тродиффузии зависит не только от различия в химической природе ко нентов, но и от каких-то иных причин, о которых пока трудно судить. В ласти разбавленных растворов коэффициент электродиффузии сильно растает. Этот факт имеет важное значение для практического осущест ния очистки металлов методом электродиффузии.

Необходимо сопоставить полученные нами данные с результатами исследова Кремана и Грубера [11], также изучавших электродиффузию в сплаве калий — рий. Указанные авторы исследовали сплавы состава 25—37 вес.% Na. Была обн жена диффузия натрия к аноду, что согласуется с нашими данными.

Креман и Грубер изучали электродиффузию в горизонтально расположен прямых толстостенных трубках длиной 20—25 *см* и применяли высокие плотности то от 1,7 до 7,17 А/*мм*². В таких условиях сплав должен сильно нагреваться то и его температура будет сильно отличаться от температуры окружающей трубки ср (100°). Ввиду того что авторы не указывают толщину стенок трубки, невозмо рассчитать истинную температуру сплава. Кроме того, как уже указывалось, в пря горизонтальных трубках электродиффузия искажается конвекционными токами.

На рис. 5 представлена зависимость логарифма отношения концентраций ком нентов от падения напряжения в сплаве для одного из опытов указанных авто в котором применялась наименьшая плотность тока 1,7 А/*мм*². Сопоставление ри и 3 показывает различие между результатами опытов Кремана и Грубера и наш данными. На основании сказанного выше это различие следует приписать несоверш ству методики опытов Кремана, в которых на процесс электродиффузии влияет р факторов, не поддающихся количественному учету.

В заключение выражаем благодарность О. А. Шкляревской, принима шей участие в разработке методики исследования и проведении предвар тельных опытов.

## ВЫВОДЫ

1. Разработан новый метод исследования электродиффузии в металлич ских сплавах, позволяющий следить за изменениями концентрации в спл ве, не прерывая процесса и не производя химического анализа.

2. Исследовано стационарное распределение компонентов сплава калий натрий в электрическом поле, определены коэффициенты электродифф зии для сплавов различных концентраций и получена зависимость коэ фициента электродиффузии от состава сплава. В сплавах, содержащ менее 48% натрия, последний диффундирует к аноду, при более высок содержании натрия к аноду диффундирует калий. В области разбавле ных растворов коэффициент электродиффузии сильно возрастает.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила 30.VI.1956

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Дракин, Журн. физ. химии, 27, 1586, 1953.
2. С. И. Дракин, Изв. Сект. физ.-хим. анализа АН СССР, 20, 341, 1950.
3. E. Haeffner, Nature, 172, 775, 1953.
4. G. Nief, E. Roth. C. r., 239, 162, 1954.
5. M. Le-Blanc, R. Jäckh, Zs. Elektrochem., 35, 395, 1929.
6. Справочник «Техническая энциклопедия», т. V, стр. 52.
7. Б. Барановский, Журн. физ. химии, 28, 1676, 1954.
8. B. Baranowski, Roczniki chemie, 29, 129, 1955.
9. R. Kremann, F. Bauer, A. Vogrin, H. Scheibel, Monatsh. Che 56, 35, 1930.
10. R. Kremann, A. Vogrin, H. Scheibel, Monatsh. Chem. 57, 323, 19
11. R. Kremann, R. Grüber, Zs. phys. Chem., 110, 559, 1924.

## ELECTRODIFFUSION IN POTASSIUM-SODIUM ALLOYS

*S. I. Drakin* and *A. K. Maltsev (Moscow)*

Summary

A new method is developed for the study of electrodiffusion, i. e., of the movement of llic alloy components to electrodes when a direct electric current is passed through the v. The method is based on the determination of the specific resistance in various regions e alloy, so that the composition of the alloy in these regions can be determined quickly iout interrupting the process and without chemical analysis. Investigated was the ionary distribution of K-Na alloy components in an electric field at 100° C within ncentration range of 3 to 97% Na. In all cases the stationary distribution was found atisfy equation (1). In alloys containing less than 48% sodium, the latter moves he anode, but if the content of sodium is higher, it is the potassium that moves to the de.

# ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТИОНОВ НА СКОРОСТЬ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ

*З. А. Иофа, А. Н. Фрумкин и Э. А. Мазниченко*

Изучение литературы по водородному перенапряжению в щелочны растворах на ртутном катоде приводит к выводу, что до сих пор нет еп достаточно точных и достоверных опытных данных о величине этоі перенапряжения и зависимости ее от отдельных факторов [1—7].

Расхождение опытных данных у различных авторов объясняется с одной стороны, различием в методах, при помощи которых определялос перенапряжение, а с другой — большой чувствительностью реакці выделения водорода из щелочных растворов на ртутном электроде к пр месям и загрязнениям, могущим попадать на поверхность электрода.

Высокое перенапряжение при выделении водорода из щелочных растворов св зано с механизмом процесса выделения водорода в этих растворах. В щелочных ра творах концентрация ионов водорода очень мала; следовательно, чтобы обеспечи практически осуществляемые плотности тока, надо принять либо очень большую ск рость диссоциации молекул воды на ионы водорода, либо постулировать выделен водорода непосредственно из молекул воды. Несостоятельность первого предполож ния была недавно показана Деляхеем [8]. Второе предположение много лет наза на основе полученных к тому времени опытных закономерностей было положено в о нову теории А. Н. Фрумкина и его сотрудников [9, 10]. Выделение водоро из щелочных растворов происходит в результате разряда молекул воды, находящихс в двойном электрическом слое. Силовое поле двойного слоя деформирует дипольны молекулы воды и способствует отрыву протонов, которые адсорбируются поверхность электрода и затем превращаются в молекулы водорода в процессе катодной реакци по электрохимическому механизму:

$$H_{адс} + e + H_2O \rightarrow OH^- + H_2,$$

или непосредственно рекомбинируют в молекулы водорода. В случае электродов высоким перенапряжением, слабо адсорбирующими водород, более вероятен электро химический механизм удаления адсорбированного водорода.

Посторонние ионы, попадающие в двойной слой, могут изменять распределени силовых линий поля вблизи молекул воды и существенно ускорять или замедлят процесс разряда. Ниже приводятся примеры действия на водородное перенапряжени первого и второго рода. Для дальнейшего развития теории выделения водорода и щелочных растворов требуется в первую очередь систематическое изучение влия ния состава раствора.

В данной работе приводится опытный материал, касающийся влияни некоторых катионов на водородное перенапряжение в щелочных растворах причем зависимость плотности тока от потенциала определялась прямы методом при помощи капельного ртутного электрода. Это достигалос использованием в качестве фона растворов тетраалкиламмониевых осно ваний, катионы которых не способны образовывать амальгамы.

## МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Снятие кривых сила тока—или плотность тока—потенциал производилось на ка пельном ртутном электроде по методике, разработанной в работе [11]. При тех высоки перенапряжениях, которые устанавливаются на ртутном катоде при выделении водо рода из щелочных растворов, как указывалось выше, даже следы загрязнений могу оказывать влияние на скорость процесса. Поэтому в этих опытах особое внимание об ращалось на чистоту посуды и растворов: ртуть для электродов и вода для раствор многократно перегонялись, неорганические соли перекристаллизовывались и затем

это было допустимо, прокаливались в муфельной печи. Соли $N(CH_3)_4J$ и $N(C_4H_9)_4J$ кристаллизовывались из раствора, насыщенного при 50° С (при последующем охлаждении) первая — три раза, вторая — два раза. Растворы гидроокисей тетраметил- и тетрабутиламмониевых оснований приготовлялись путем обмена перекристаллизованной йодистой соли с свежеприготовленной и тщательно отмытой окисью серебра. Раствор после освобождения от йодистого серебра подвергался длительной предварительной поляризации на ртутном катоде для освобождения от ионов серебра.

Период капания $\tau_к$ ртутного катода в наших опытах при небольшой поляризации имеет значительным (порядка 10 сек.). С увеличением поляризации до $\varphi = -2{,}9$ V (по н. э.), скорость вытекания ртути (при постоянной высоте ртутного столба) менялась, но период капания изменялся очень сильно (см. табл. 1 и 3).

При потенциалах отрицательнее — 2,90 V период капания резко уменьшался, капание становилось неравномерным. Из-за трудности счета капель в этой области потенциалов расчет площади капли менее надежен. Максимальная площадь капли, необходимая для вычисления плотности тока, находилась по формуле $0{,}850\ (\tau_к\ m)^{2/3}\ см^2$.

Для предотвращения колебаний тока, связанных с ростом и отрывом капель при выделениях водородного перенапряжения, в поляризационную цепь включалось большое сопротивление. Ток измерялся зеркальным гальванометром с периодом колебания 10 сек. Измеряемый потенциал колебался от наибольшего значения при зарождении капли до наименьшего при ее отрыве. Для получения среднего значения потенциала в качестве нуль-инструмента в компенсационной измерительной цепи использовался высокочувствительный гальванометр с включенным последовательно большим омическим сопротивлением.

Потенциалы даны по нормальному каломельному электроду (кроме тех случаев, когда указан другой электрод сравнения).

Опыты проводились в воздушном термостате при температуре 20±0,5°. Воспроизводимость измеряемого потенциала в отдельных опытах оставалась в пределах около 1 mV.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены результаты измерения силы тока $I$, считая катодный ток положительным, периода капанья $\tau_к$ и тока заряжения $I_\varepsilon$ в зависимости от потенциала для случая электролиза раствора 0,1 $N$ $N(CH_3)_4OH$. Ток заряжения для каждого значения $\varphi$ вычислялся по уравнению:

$$I_\varepsilon = -\frac{\varepsilon s}{\tau_к},$$

где величины заряда поверхности электрода $\varepsilon$, полученного из кривой емкости ртутного электрода, измеренной при помощи переменного тока в 0,1 $N$ растворе $[N(CH_3)_4]_2SO_4$ Б. Б. Дамаскиным.

Таблица 1

| $-\varphi$, V | $I\cdot10^6$, A | $\tau_к$, сек. | $\varepsilon\cdot10^6$, C/см² | $I_\varepsilon\cdot10^6$, A | $-\varphi$, V | $I\cdot10^6$, A | $\tau_к$, сек. | $\varepsilon\cdot10^6$, C/см² | $I_\varepsilon\cdot10^6$, A |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2,360 | 0,478 | 1,17 | 28,5 | 0,231 | 2,600 | 4,452 | 0,44 | 31,9 | 0,381 |
| 2,420 | 0,635 | 1,06 | 29,0 | 0,263 | 2,604 | 4,882 | 0,43 | 32,0 | 0,390 |
| 2,450 | 0,900 | 0,90 | 29,7 | 0,281 | 2,606 | 5,092 | 0,40 | 32,0 | 0,395 |
| 2,479 | 1,212 | 0,81 | 30,0 | 0,293 | 2,617 | 5,412 | 0,40 | 32,1 | 0,400 |
| 2,515 | 1,842 | 0,72 | 30,5 | 0,305 | 2,627 | 5,932 | 0,38 | 32,1 | 0,405 |
| 2,548 | 2,462 | 0,62 | 30,9 | 0,338 | 2,633 | 6,152 | 0,35 | 32,2 | 0,416 |
| 2,572 | 3,102 | 0,56 | 31,2 | 0,346 | 2,637 | 7,082 | 0,28 | 32,3 | 0,450 |
| 2,574 | 3,312 | 0,55 | 31,4 | 0,342 | 2,650 | 8,252 | 0,22 | 32,5 | 0,496 |
| 2,590 | 3,832 | 0,47 | 31,6 | 0,370 | 2,685 | 10,090 | 0,20 | 32,7 | 0,505 |

Скорость вытекания ртути = $9{,}92 \cdot 10^{-4}$ *г/сек.*

На рис. 1 показана прямая *1*, изображающая зависимость потенциала электрода от логарифма плотности тока $i$ для указанного выше раствора *,

* Близкие результаты для 0,13 $N$ $N(CH_3)_4OH$ были получены ранее на капельном большом стационарном ртутном электродах в дипломной работе В. А. Гильмана (см. рисунок в работе [5]).

которая вычислялась по уравнению $i = \frac{I - I_\varepsilon}{s}$ (см. ниже). Углов коэффициент прямой $\partial\varphi/\partial \lg i$ равен 0,135.

На том же рисунке (кружками) показаны результаты аналогичн измерений в растворе $N(CH_3)_4J$. Опытные данные, а также значения р у поверхности электрода $pH_s$, вычисленные по уравнению Ількович

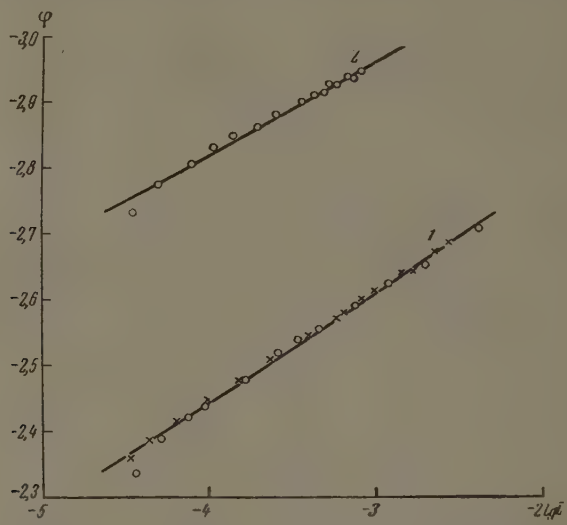



Рис. 1. Кривые зависимости потенциала капельного электрода от логарифма плотности тока: *1* — в растворе 0,1 *N* $N(CH_3)_4OH$ (крестики) и в растворе 0,1 *N* $N(CH_3)_4J$ (кружки); *2* — 0,1 *N* $N(C_4H_9)_4OH$

считая, что количество ионов $OH^-$, возникающих у поверхности электрод и диффундирующих в глубь раствора, эквивалентно количеству выделяю щегося водорода, приведены в табл. 2. При вычислении $pH_s$ принималос $D_{OH^-} = 4{,}5 \cdot 10^{-5}$.

Таблица 2

| $-\varphi$, V | $I \cdot 10^7$, A | $\tau_K$, сек. | $I_\varepsilon \cdot 10^7$, A | lg $i$ | $pH_s$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 2,336 | 6,2 | 1,6 | 1,95 | $\bar{5}$,570 | 9,99 |
| 2,400 | 7,7 | 1,4 | 2,12 | $\bar{5}$,736 | 10,10 |
| 2,428 | 9,3 | 1,2 | 2,30 | $\bar{5}$,869 | 10,23 |
| 2,450 | 10,8 | 1,05 | 2,42 | $\bar{5}$,987 | 10,32 |
| 2,486 | 15,6 | 0,93 | 2,57 | $\bar{4}$,212 | 10,52 |
| 2,518 | 20,8 | 0,75 | 2,81 | $\bar{4}$,418 | 10,67 |
| 2,528 | 24,4 | 0,65 | 2,98 | $\bar{4}$,534 | 10,77 |
| 2,545 | 28,8 | 0,55 | 3,1 | $\bar{4}$,662 | — |
| 2,580 | 40 | 0,50 | 3,32 | $\bar{4}$,893 | — |
| 2,609 | 60 | 0,40 | 3,62 | $\bar{3}$,096 | 11,25 |
| 2,640 | 80 | 0,29 | 3,90 | $\bar{3}$,319 | — |
| 2,680 | 120 | 0,20 | 4,5 | $\bar{3}$,650 | 11,58 |

Скорость вытекания ртути равна $9{,}7 \cdot 10^{-4}$ *г/сек.*

Из рис. 1 видно, что в растворе йодистой соли потенциалы при соо ветствующих плотностях тока почти не отличаются от значений, получен

в растворе гидроокиси тетраметиламмония. Коэффициенты наклона ных $\eta$, $\lg i$ также близки.

Совпадение результатов, полученных в растворах 0,1 $N$ $N(CH_3)_4J$ 0,1$N$ $N(CH_3)_4OH$, показывают, что скорость выделения водо- при заданной концентра- и том же потенциале не исит от значения pH в около- ктродном слое. Действи- но, хотя исходный нейтраль- раствор $N(CH_3)_4J$ в резуль- е выделения водорода и при- етал слабо щелочную реак- , однако, как показывает ентировочный расчет по фор- ле Ильковича, значение pH в лоэлектродном слое при не- ьших применявшихся силах а не могло превысить 11,6, а наименьших силах тока, юченных в табл. 2, состав- ло примерно 10, т. е. во всех чаях значительно отставало значения 13, соответствую- го раствору 0,1$N$ $N(CH_3)_4OH$. зависимость скорости выде- ия водорода от pH раствора изи электрода находится в ном согласии с предположе- м о выделении водорода молекул воды.

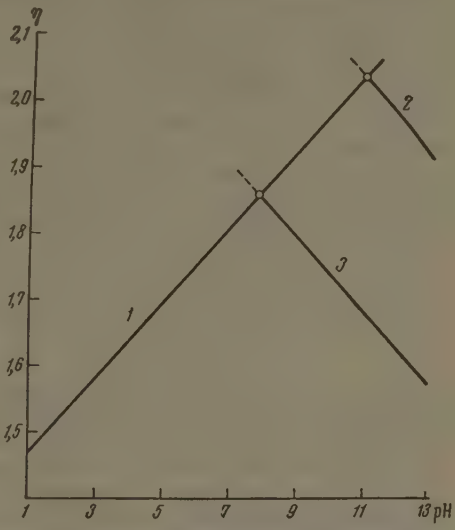



Рис. 2. Кривые зависимости $\eta$ от pH при $\psi_1$=const на ртутном катоде для 0,1 $N$ кислых и щелочных растворов: *1* — $H^+ + K^+ + Cl^-$; *2* — $[N(CH_3)_4]^+$; *3* — $K^+ + OH^-$

Возникает, однако, вопрос, до каких значений pH, наряду с выделением дорода из молекул воды, необходимо учитывать разряд ионов водорода?

Для ответа на этот вопрос приведем следующий ориентировочный расчет. Скорость еления водорода на ртути в зависимости от концентрации ионов водорода в присут- ии избытка индифферентного электролита определяется уравнением

$$i = F(k_1 c^0_{H^+} + k_2), \qquad (1)$$

$k_1$ — константа скорости разряда иона $H^+$, $c^0_{H^+}$ — его концентрация в непосредствен- близости от поверхности электрода, $k_2$ — константа скорости разряда молекул ы (включающая величину $[H_2O]$).

На рис. 2 приведены кривые, выражающие зависимость перенапряжения на ртут- катоде от pH для кислой и щелочной областей (для 0,1 $N$ растворов, принимая const)*. Из рис. 2 видно, что $k_1 c^0_{H^+}$ становится равным $k_2$ в случае раствора, содер- щего катионы $K^+$ при pH=7,8, и в случае раствора, содержащего катионы $N(CH_3)_4^+$ pH=11. Таким образом при малых плотностях тока выделение водорода на ртут- электроде на фоне тетрасолей должно происходить за счет разряда молекул воды ько при относительно высоких pH.

Этот вывод находится, на первый взгляд, в противоречии с результатом сопостав- ия скоростей выделения водорода из $N(CH_3)_4J$ и $N(CH_3)_4OH$. Противоречие это раняется, однако, если рассмотреть вопрос о возможных источниках появления ов водорода вблизи электрода при высоких значениях pH, если плотность тока не шком мала. Подача ионов водорода через диффузию из глубины раствора имеет чение при обычных плотностях тока только, если исходное pH $\leqslant 5$. При более вы- их pH ионы водорода могут получаться лишь за счет диссоциации молекул воды колоэлектродном слое и максимальное количество их, которое может быть израсхо- ано, определяется скоростью подачи этих возникающих ионов водорода к поверх-

* Зависимость перенапряжения от pH для кислой области заимствована из работы ], а для щелочной — из работы [3]. Согласно данным [13] добавление катионов $CH_3)_4^+$ к кислому раствору не изменяет водородного перенапряжения.

ности электрода. Таким образом, для тока по ионам водорода при достаточно высок pH возникает ограничение, определяемое условиями их образования или по терми логии, принятой в современной литературе, ток этот должен приобретать кинети ский характер.

Ориентировочное представление о величине кинетического тока по ионам водоро можно получить, пользуясь методом Визнера *. Обозначим через $\delta$ толщину слоя пределах которого ионы водорода, раз возникнув, имеют возможность достичь пове ности электрода. Тогда поток ионов водорода к единице поверхности в электри ских единицах по порядку величин равен $\delta k'' F$, где $k''$ — константа скорости дис циации молекул воды. Величина $\delta$ определяется как средняя величина смещения оси $x$ иона водорода за время его существования $\tau$ и, следовательно,— поряд $\sqrt{D_{H^+}\tau}$, где $D_{H^+}$ — коэффициент диффузии ионов водорода. Так как скорость исчез вения ионов водорода, выраженная в *моль / см*$^3$, равна $k' c_{H^+} c_{OH^-}$, где $k'$ — конст та скорости соединения $H^+$ и $OH^-$ ионов в воду, то время существования иона дорода $\tau \sim (k')^{-1} (c_{OH^-})^{-1}$, где концентрации также выражены в *моль / см*$^3$. Так образом для величины кинетического тока $i_{H^+}$ получаем

$$i_{H^+} \approx \delta k'' F \approx k'' F D_{H^+}^{1/2} (k')^{-1/2} (c_{OH^-})^{-1/2},$$

и так как $k'' = k' K_{H_2O}$, где $K_{H_2O}$ — константа диссоциации воды, то

$$i_{H^+} \approx F (k')^{1/2} K_{H_2O} D_{H^+}^{1/2} (c_{OH^-})^{-1/2}.$$

Остается неясным, к какой точке относить значения $c_{OH^-}$, которые меняются расстоянием от поверхности $x$. Величина $\delta$, как легко показать, при обычных режим капания мала по сравнению с толщиной диффузионного слоя, т. е. по сравнению $D_{H^+}^{1/2} \tau_к^{1/2}$ **. Если $c^0_{OH^-} \gg c^0_{H^+}$, как это имеет место в интересующих нас случая $c^0_{OH^-}$ — концентрация ионов $OH^-$ у поверхности электрода, распределение ионов OH определяется их диффузией от поверхности электрода в глубь раствора. В этом случ можно пренебречь изменением $c_{OH^-}$ в пределах слоя $\delta$ и считать в уравнениях (2) и ( $c_{OH^-} \approx c^0_{OH^-}$. Таким образом, получаем

$$i_{H^+} \sim F (k')^{1/2} K_{H_2O} D_{H^+}^{1/2} (c^0_{OH^-})^{-1/2}. \quad ($$

Уравнение (4) позволяет вычислить $i_{H^+}$, пользуясь значением $k'$, которое дан Айген и Де-Майер [15]. Согласно этим авторам $k' = 1{,}3 \cdot 10^{14}$ *см*$^3$ / *моль сек*. Дал $K_{H_2O} = 10^{-20}$ *моль*$^2$ / *см*$^6$, $D_{H^+} = 8 \cdot 10^{-5}$, $F \approx 10^5$, откуда

$$i_{H^+} \approx 10^{-10} (c^0_{OH^-})^{-1/2}. \quad ($$

При $pH_s = 8$ ($c^0_{OH^-} = 10^{-9}$) $i_{H^+} \sim 3 \cdot 10^{-6}$; при $pH_s = 9$, $c^0_{OH^-} = 10^{-8}$ $i_{H^+} \approx 10^-$ при $pH_s = 10$, $i_{H^+} \approx 3 \cdot 10^{-7}$.

Эти значения $i_{H^+}$ на несколько порядков меньше величин $i$, приведенных в табл. измеренные нами токи, таким образом, действительно должны быть отнесены счет реакции с участием молекул воды.

Представляет еще интерес сравнить величины $i_{H^+}$ с токами $i_d$, которые обесп чиваются диффузией ионов $OH^-$, образующихся у поверхности электрода, в глуб раствора. Очевидно

$$i_d \sim F D_{OH^-}^{1/2} \tau_к^{-1/2}. \quad ($$

При $\tau_к = 1$ сек. и $c^0_{OH^-} = 10^{-8}$ ($pH_s = 9$) $i_d \sim 6{,}7 \cdot 10^{-6}$; при $c^0_{OH^-} = 10^{-7}$ ($pH_s = 1$ $i_d \sim 6{,}7 \cdot 10^{-5}$ (считая $D_{OH^-} = 4{,}5 \cdot 10^{-5}$). Эти величины на порядок и более пр

---

* Более точные способы расчета кинетических токов, которые могли бы быть пр менены и к рассматриваемому случаю, были разработаны ранее Брдичка и Коутецки [14]. Мы предпочли, однако, привести здесь полностью упрощенное рассуждени учитывая, что такого рода расчеты появляются в нашей литературе впервые.

** Как указано $\delta \approx D_{H^+}^{1/2} \tau_к^{1/2} \approx D_H^{1/2} + (k')^{-1/2} (c^0_{OH^-})^{-1/2}$, отсюда при $pH_s = 9$, пр нимая во внимание, что $k = 1{,}3 \cdot 10^{14}$ *см*$^3$ *моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$ (см. ниже), находим $\delta \sim 7 \cdot 10^-$ Толщина диффузионного слоя при $\tau_к = 1$ сек.—порядка $D_{OH^-}^{1/2}$, т. е. $\sim 7 \cdot 10^{-6}$. След вательно, $\delta$ действительно очень мала по сравнению с толщиной диффузионного сло

одят $i_{H^+}$, и только при $pH_s \leqslant 8$ соотношение меняется в пользу $i_{H^+}$. Следовано, кинетические токи по ионам водорода, получающиеся вследствие диссоциации кул воды, соизмеримы с токами диффузии только при значениях $pH_s$, лежащих зи нейтральной точки. Однако и в этой области из-за малости их абсолютных ений, измерение кинетических токов при помощи капельного электрода ставило бы большие затруднения.

Благодаря наличию кинетических ограничений по ионам водорода, ение $pH_s$, при котором скорость разряда молекул воды делается сравой со скоростью разрядов ионов водорода, сдвигается в сторону меньзначений pH, и мы имеем возможность продвинуться по прямой $\eta$, pH щелочного раствора в более кислую область.

Из рис. 1 и табл. 2 видно, что измеренные значения перенапряжения аствоpe $N(CH_3)_4J$ удовлетворительно подчиняются зависимости, характной для щелочного раствора при продвижении в менее щелочную обть примерно до $pH_s = 10{,}1$. При меньших $pH_s$ наблюдаются отклонения, орые согласно вышесказанному, не могут быть, однако, отнесены за разряда ионов водорода и вызваны, вероятно, ненадежностью повки на ток заряжения.

Мы провели также предварительные измерения зависимости потенциала силы тока катодного выделения водорода на капельном ртутном электде в 0,1 *N* растворе $N(C_4H_9)_4OH$. Результаты этих измерений приведены ібл. 3. Препарат $N(C_4H_9)_4OH$ нам не удалось столь тщательно очистить, в случае $N(CH_3)_4OH$, и значения силы тока были, по-видимому, нелько завышены из-за восстановления неудаленных примесей, что могло азить результаты измерений при малых поляризациях. В данном слу $I_\varepsilon$ находилось экстраполяцией измеренной $I$, $\varphi$ кривой от малых знаий поляризации до потенциалов, при которых происходит выделение орода. Ввиду ненадежности этой экстраполяции в табл. 3 помещены ные, только начиная со значений $I$, при которых измеренная сила тока ва раза или более превышает найденную указанным способом велиу $I_\varepsilon$. По данным табл. 3 на рис. 1 (кривая *2*) нанесена зависимость потенла от логарифма плотности тока.

Таблица 3

| $-\varphi$, V | $(I-I_\varepsilon)\cdot 10^7$, A | $\tau_к$, сек. | $-\varphi$, V | $(I-I_\varepsilon)\cdot 10^7$, A | $\tau_к$, сек. |
|---|---|---|---|---|---|
| 2,783 | 3,0 | 1,70 | 2,912 | 11,5 | 0,40 |
| 2,830 | 4,0 | 0,72 | 2,916 | 13,0 | 0,39 |
| 2,844 | 4,2 | 0,52 | 2,919 | 13,5 | 0,38 |
| 2,859 | 5,0 | 0,47 | 2,921 | 16,0 | 0,36 |
| 2,875 | 7,0 | 0,42 | 2,928 | 18,0 | 0,34 |
| 2,897 | 9,0 | 0,41 | 2,940 | 19,2 | 0,28 |
| 2,907 | 11,0 | 0,40 | | | |

Скорость вытекания ртути равна $3{,}9\cdot 10^{-4}$ *г/сек*.

Из рисунка видно, что потенциал выделения водорода из 0,1 *N* раора тетрабутиламмония при $i = 10^{-3}$ A/*см*$^2$, измеренный на капельном ктроде, равен $-2{,}950$ V по н. к. э.; $\partial\eta/\partial \lg i = 0{,}135$ V.

При расчете водородного перенапряжения из этих данных и равного потенциала водородного электрода в том же растворе следует есть еще поправку на режим капельного электрода, равную 0,04 V, торую необходимо вносить, если площадь электрода определяется из а капель после их отрыва [11].

Таким образом, перенапряжение в растворе 0,1 *N* $N(C_4H_9)_4OH$ при $= 10^{-3}$ A/*см*$^2$ и $t = 20°$ C равно

$$\eta = 2{,}950 - 0{,}754 - 0{,}283 - 0{,}04 \approx 1{,}88 \text{ V}.$$

Аналогичный расчет для 0,1 $N$ раствора $N(CH_3)_4OH$ при $i = 10^{-3}$ А/с дает $\eta \approx 1{,}53$ V.

Сопоставим в табл. 4 найденные в этой работе значения с данны для перенапряжения водорода на ртутном катоде в щелочных раствор полученных методом разложения амальгам, а также с величиной пере пряжения в кислом растворе при $i = 10^{-3}$ А/см$^2$ и $t = 20°$ С.

Таблица 4

| Раствор | $\eta$ | Автор |
|---|---|---|
| 0,1 $N$ $N(C_4H_9)_4OH$ | 1,88 | В этой работе |
| 0,1 $N$ $N(CH_3)_4OH$ | 1,53 | » |
| 0,1 $N$ KOH | 1,28 | [3] |
| нас. NaCl, pH =12 | 1,47* | [4] |
| 0,1 $N$ NaOH | 1,157 | [16] |
| 0,1 $N$ LiOH | 1,292** | [16] |
| 0,1 $N$ HCl | 1,080 | [12] |

* Получено экстраполяцией до $i=10^{-3}$ из величины наименьшей скорости разложения амальгамы.

** Из данных С. И. Скляренко и Б. А. Сахарова [17] по скорости разложения литиевой амальгамы можно ориентировочно вычислить перенапряжение при $i = 10^{-3}$ в 0,1 $N$ LiOH, оно оказалось равным 1,27 V.

При сопоставлении значения, полученного Г. И. Волковым [4], остальными значениями следует иметь в виду, что в щелочных раствор величина перенапряжения уменьшается на 0,058 V при увеличении на единицу, так как потенциал катода остается постоянным.

Значение перенапряжения в 0,1 $N$ KOH по данным работы [3] хо и выше, чем по данным Бокриса и Ватсона (1,151 V при $i = 10^{-3}$), возможно все же несколько занижено вследствие недостаточной очист поверхности амальгамы от поверхностных загрязнений.

Из данных табл. 4 видно, что водородное перенапряжение на рту в щелочных растворах значительно выше, чем в кислых; оно, кроме то зависит от природы катиона раствора щелочи. В 0,1 $N$ KOH перенапряжен на 200 mV выше, чем в 0,1 $N$ HCl, в $N(CH_3)_4OH$ на 250 mV, а в $N(C_4H_9)_4O$ на 600 mV выше, чем в растворе KOH той же концентрации.

Г. И. Волковым при использовании разработанного им метода уд ления поверхностных загрязнений при разложении амальгамы натр насыщенным раствором хлористого натрия было получено более высо значение для водородного перенапряжения в щелочных растворах, чем более ранних работах. Имеющиеся к настоящему времени данные по во родному перенапряжению на амальгамах настолько расходятся меж собой, что из них невозможно сделать однозначное заключение о влиян того или другого щелочного металла на этот процесс.

Попытка обнаружить влияние металла амальгамы на водородное пе напряжение была сделана Бокрисом и Ватсоном [16]. Снимая $\eta$, lg$i$ крив на различных амальгамах (Na, K, Li, Ba), они нашли различие в зна ниях перенапряжения и малый коэффициент наклона указанных крив в случае амальгамы бария. Отсюда ими был сделан вывод, что в зам ленной стадии катодного процесса выделения водорода участвует мета амальгамы и в связи с этим сформулирована теория, согласно котор медленной стадией, определяющей скорость выделения водорода, являет процесс взаимодействия металла амальгамы с водой. К истолкованию эт результатов мы надеемся вернуться в дальнейшем.

Из полученных нами опытных данных, указанных в табл. 4, мож вычислить путем экстраполяции константу $a$ в уравнении Тафеля, т.

напряжение при $i = 1$ А/см² для измеренных концентраций щелочи. этого примем $\partial\eta/\partial \lg i = 0{,}135$ V в согласии с наклоном прямых рис. 1. Приведенные значения для константы $a$ в растворах тетраалкиламиевых оснований значительно превышают предельную величину $a$, вытекающую из адсорбционной теории Н. И. Кобозева. Согласно этой теории... «не существуют и не могут существовать металлы с перенапряжением (константа $a$) больше того предельного значения, равного $-1{,}6$ V, которое отвечает условию $\varphi_{\text{Me}H} \to 0$ ...» [18].

Таблица 5

| 0,1 $N$ раствор | $a$ |
|---|---|
| $N(C_4H_9)_4OH$ | 2,27 |
| $N(CH_3)_4OH$ | 1,93 |
| $N(CH_3)_4J + 0{,}0016\ N\ N(CH_3)_4OH_2$* | 2,03 |

* Получено расчетом из $I$, $\varphi$ кривой на капельном ртутном катоде для исходного нейтрального раствора 0,1 $N$ $N(CH_3)_4J$.

Зависимость перенапряжения щелочных растворах от природы катиона можно объяснить, если учесть неоднородность распределения поля в двойном электрическом слое.

В кислых растворах выделение водорода на отрицательно заряженной поверхности катода происходит в результате разряда $H_3O^+$-ионов, которые образуют внешнюю положительную обкладку двойного слоя. В этом случае электрохимический процесс протекает в области максимальной концентрации силовых линий поля двойного слоя.

Иные условия создаются при выделении водорода из щелочных растворов. В этом случае разряжаются не ионы, входящие в состав обкладки двойного слоя, а нейтральные молекулы воды. Дипольные молекулы воды, при высоких отрицательных зарядах поверхности, вероятно, обращенные своим положительным концом к поверхности ртути, располагаются между катионами обкладки двойного слоя или входят в их гидратную оболочку. Поэтому условия воздействия электрического поля двойного слоя на реагирующую частицу в этом случае значительно менее благоприятны. Чем больше размер катионов, тем меньше плотность силовых линий поля той части двойного слоя, в которой находятся подвергающиеся действию поля молекулы воды, и тем, следовательно, отрицательнее потенциалы, соответствующие данной скорости процесса, т. е. тем выше перенапряжение выделения водорода.

Напротив, молекулы воды, входящие в состав гидратной оболочки относительно небольших и несущих высокий положительный заряд катионов, как, например, катионы лантана, должны легче отщеплять протоны, как указали уже С. И. Жданов и А. Н. Фрумкин [20]. Наблюденное последними смещение водяной волны в сторону более положительных потенциалов в присутствии ионов $La^{3+}$ было подтверждено и нашими опытами.

При расчете скорости процесса выделения водорода из щелочных растворов принималось [10], что последняя пропорциональна величине $[H_2O]_s e^{-\alpha(\varphi-\psi_1)F/RT}$ и плотность тока составляет

$$i = k_1\ [H_2O]_s\ e^{-\alpha F(\varphi-\psi_1)/RT}, \qquad (7)$$

где значение $\varphi - \psi_1$ представляет собой скачок потенциала в плотной части двойного слоя, под влиянием которого идет электрохимический процесс. При определении величины $\varphi - \psi_1$ в первом приближении нами учитывалось среднее значение $\psi_1$. Правильнее, однако, рассматривать некоторое эффективное значение $\psi_1$, зависящее от положения молекулы воды по отношению к положительному заряду катиона. Чем больше радиус катиона, тем дальше молекулы воды от места локализации положительных зарядов в двойном слое, и, следовательно, тем отрицательнее величина $\psi_1$. Это приводит, согласно уравнению [7], к уменьшению скорости процесса при данном $\varphi$, т. е. к росту перенапряжения.

В связи с вышесказанным представляет интерес вычисление степе заполнения поверхности ртутного катода катионами органических осн ваний при потенциалах, лежащих в области водородного перенапряжени

Степень заполнения поверхности электрода мы вычисляли из величи радиуса катиона и плотности заряда поверхности. Эффективный ради $N(CH_3)^+_4$ был принят равным 3,47 Å согласно вычислению Робинзона Стокса [19] из межъядерного расстояния N — C связи, равной 1,47 Å, паулинговского значения для ван-дер-ваальсовского радиуса $CH_3$-групп равного 2,0 Å. Принимая плотность заряда $\varepsilon = -32 \cdot 10^{-6}$ C/*см*² п $i = 10^{-3}$ A/*см*² и $\varphi = -2{,}6$ V по н. к. э., получаем для заполнения поверхнос $\theta = 0{,}75$. Для $N(C_4H_9)^+_4$-иона аналогичный расчет дает для $\theta = 1$, Этот ориентировочный расчет показывает, что поверхность электро в этом случае близка к заполнению мономолекулярной пленкой из тетр бутиламмониевых катионов. Величина $[H_2O]_s$ в уравнении [7] долж была быть поэтому сильно снижена по сравнению со значением, реализу мым в растворе тетраметиламмониевого основания и в растворах неорг нических щелочей, что также должно привести к росту водородно перенапряжения.

## ВЫВОДЫ

1. Сняты кривые зависимости силы тока от потенциала на капельно ртутном электроде в растворах тетраметил- и тетрабутиламмониев щелочи и раствора $N(CH_3)_4J$.

2. Показано, что потенциал катода при выделении водорода из ра творов, содержащих катионы $N(CH_3)^+_4$, не зависит от величины pH окол электродного слоя.

3. Показано, что в щелочных растворах водородное перенапряжен на ртутном катоде существенно зависит от природы катиона щелоч Перенапряжение при плотности тока 1 A/*см*² и 20° C в 0,1 *N* $N(CH_3)_4O$ составляет 1,93 V, а в 0,1 *N* $N(C_4H_9)_4OH$ — 2,27 V.

4. Сделана попытка истолковать наблюденные явления, предполага что стадией, определяющей скорость процесса, является присоединен электрона к молекуле воды, учитывая неравномерность распределени силового поля в двойном электрическом слое, а также заполнение повер ности электрода большими органическими катионами.

5. Показано, что при рассмотрении процесса выделения водорода и нейтральных и слабощелочных растворов необходимо учесть конечну скорость диссоциации молекул воды.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
5.VII.1956

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Скляренко и Б. А. Сахаров, Журн. физ. химии, **21**, 97, 194
2. З. А. Иофа и З. Б. Печковская, ДАН, **59**, 265, 1948.
3. О. Л. Капцан и З. А. Иофа, Журн. физ. химии, **26**, 193, 201, 1952.
4. Г. И. Волков, Журн. физ. химии, **27**, 194, 1953.
5. З. А. Иофа, Журн. физ. химии, **28**, 1163, 1954.
6. Г. И. Волков, Журн. физ. химии, **29**, 390, 1955.
7. G. Trumpler, Gut. Helv. Chem. Acta, **33**, 1922, 1950.
8. P. Delahay, Journ. Amer. Chem. Soc., **74**, 3497, 1952.
9. П. Д. Луковцев, С. Д. Левина и А. Н. Фрумкин, Журн. фи химии, **13**, 916, 1939.
10. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и Б. Н. Кабанов Кинетика электродных процессов, Изд. МГУ, Москва, 1952.
11. З. А. Иофа и А. И. Колычев, Журн. физ. химии, **14**, 58, 1940; Acta phis chem., URSS, **12**, 231, 1940.
12. З. А. Иофа, Журн. физ. химии, **13**, 1435, 1939; Acta phis. chem., URSS, **10** 903, 1939.
13. Е. П. Андреева, Журн. физ. химии, **29**, 699, 1955.

R. Brdička, Coll., Suppl. II, 19, 41, 1954.
M. Eigen, L. De Mayer, Zs. Elektrochem., 59, 986, 1955.
J.O. M. Bockris, R. Watson, Journ. chim. et phys., 49, 1, 1952.
С. И. Скляренко и Б. А. Сахаров, Журн. физ. химии, 21, 97, 1947.
Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 26, 120, 1952.
R. Robinson a. R. Stokes, Electrolyte Solutions, London, 1955.
С. И. Жданов и А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 29, 1459, 1955.

---

## THE INFLUENCE OF THE NATURE OF CATIONS ON THE RATE OF HYDROGEN EVOLUTION FROM ALKALINE SOLUTIONS

*Z. A. Iofa, A. N. Frumkin* and *E. I. Maznichenko*

Summary

The hydrogen overvoltage on a dropping mercury electrode was determined in 0.1 *M* tions ot $N(CH_3)_4OH$, $N(CH_3)_4J$ and $N(C_4H_9)_4OH$. Tafel's constant attains a value .93 v in 0.1 *N* $N(CH_3)_4OH$ and 2.27 v in 0.1 *N* $(C_4H_9)_4OH$. The rate of hydrogen evo- on in a solution containing $N(CH_3)^+_4$- ions at a given cathode potential is independent he value of pH in the neighbourhood of the cathode surface in the pH range from 10 3. The hydrogen overvoltage in alkaline solution of tetralkylamimonium solts is ngly lowered by $La^{3+}$ions.

The main results obtained are consistent with the assumption that the rate determin- step in the process of hydrogen evolution from the alkaline solutions investigated is reaction

$$H_2O + e \rightarrow H_{ads} + OH^-,$$

he non-uniformity of the electric field in the ionic double layer and the coverage of the ctrode surface by the organic cations are taken into account. In considering the process ydrogen evolution from neutral or slightly alkaline solutions the finite rate of the dis- iation of water molecules into $H^+$ and $OH^-$ ions must be taken into account.

---

# ИССЛЕДОВАНИЕ ХРОМАЛЮМИНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В СВЯЗИ С ИХ АДСОРБЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ*

*Г. Д. Любарский и С. К. Ермакова*

Метод дегидрирования газообразных углеводородов на катализатора из окиси хрома на окиси алюминия приобретает за последние годы во большее значение. Достаточно упомянуть дегидрирование бутана в бу тилен, и далее — в бутадиен, пропана — в пропилен, изопентана — изопрен, дегидроциклизацию гептана в толуол и др. [1], чтобы была я на важность изучения такого типа катализаторов.

Ряд этих процессов, особенно дегидрирование бутана, изучался подробно в Фи зико-химическом институте им. Л. Я. Карпова, а также в Институте органической хи мии АН СССР [2]. Завершением этих работ явилось исследование кинетики дегидри рования бутана и обратного процесса — гидрирования бутилена [3].

Наряду с изучением процесса каталитического дегидрирования парафинов бол шое значение имеет также исследование самого катализатора.

Хромалюминиевый катализатор является специфичным и наиболее селективны в процессах дегидрирования углеводородов. В литературе, однако, имеется довольн скудный экспериментальный материал по изучению свойств катализаторов тако типа [4]; основная часть сведений о катализаторах относится к патентной литератур В последние годы появился ряд работ, связанных с изучением окиси хрома и ее пов дения в различных условиях — влияние кислорода, паров воды, исследование полу роводниковых, магнитных свойств и др. [5].

Мы исследовали влияние пористой структуры и других свойств ка тализатора на его активность, селективность и термическую устойчи вость. Данная работа является частью исследования, проведенного нам в 1949—1950 гг.

## СВОЙСТВА ОКИСИ АЛЮМИНИЯ

Ввиду того что главной составной частью хромалюминиевых катал заторов является окись алюминия (обычно ее содержание составляе около 80—90%), то естественно, что свойства окиси алюминия в больш мере должны влиять на свойства получаемого на ее основе катализатор

Как известно, окись алюминия является весьма распространенны катализатором в ряде процессов, особенно в реакциях дегидратаци Изучению ее свойств и поведения в процессе катализа посвящено зна чительное число работ, в частности изучены фазовая и пористая стру тура и влияние различных факторов на кинетику каталитических пр цессов при ее участии [6].

Мы изучили свойства различных типов окиси алюминия в связи влиянием этих свойств на получаемый хромалюминиевый катализато Каталитические свойства окиси алюминия методически удобно изуча на реакции дегидратации спирта.

На примере алюмосиликатного катализатора нами было показан [7] существенное влияние примесей щелочи на его активность. Анал гично этому, показатель активности и термическая стабильность окис алюминия также в высокой степени зависят от количества примесей щ лочи, что иллюстрируется данными, приведенными в табл. 1.

---

* В работе принимала участие А. И. Томилова.

Таблица 1

| Образец и его обработка | Прокаливание | | % превр. спирта** |
|---|---|---|---|
| | t°, C | Часы | |
| Карбонатный* | 400 | 2 | 84,8 |
| » | 800 | 24 | 78,3 |
| » обработан 0,5% $Na_2O$ | 400 | 3 | 59,4 |
| » » 1% $Na_2O$ | 400 | 3 | 42,8 |
| Прокален | 700 | 23 | 6,4 |
| Отмыт после прокалки | 400 | 2 | 97,0 |
| Прокален снова | 700 | 24 | 91,0 |
| Нитратный* | 400 | 3 | 84,9 |
| | 650 | 96 | 86,9 |
| | 800 | 24 | 83,6 |
| | 900 | 20 | 62,0 |
| Аммиачный* | 560 | 6 | 82 |
| | 750 | 15 | 86 |
| | 900 | 12 | 70 |

* Карбонатная — окись алюминия, полученная путем осаждения углекислотой из раствора алюмината; «нитратная» — полученная осаждением азотной кислотой из раствора алюмината при pH = 6,7; «аммиачная» — осажденная аммиаком из раствора азотнокислого алюминия при pH = 7,5 и 70°.

** Испытание окиси алюминия велось при 350° и объемной скорости жидкого спирта 3 $час^{-1}$.

«Аммиачные» образцы, содержащие минимальное количество примеси щелочи, выдерживают длительное прокаливание при 800° без изменения активности в реакции дегидратации спирта.

Это обстоятельство следует сопоставить с рентгеновскими и адсорбционными исследованиями окиси алюминия. Как показали рентгенографические исследования в ашем институте [8], при температуре выше 0° начинается перестройка решетки $\gamma$-$Al_2O_3$, является значительное число новых линий, разуется так называемая «Х-фаза». Хотя дельная активность (на единицу поверхности) окиси алюминия изменяется мало, но величина поверхности и дисперсность при этом дают весьма значительно. При 1200° проходит переход активной $\gamma$-$Al_2O_3$ в неактивную форму $\alpha$-$Al_2O_3$ с резким уменьшением личины поверхности, дисперсности и удельной каталитической активности. Мы исследовали адсорбционным методом (адсорбция паров метилового спирта на весах Мак-Бена [9]) ияние температурной обработки окиси алюминия на ее пористую структуру.

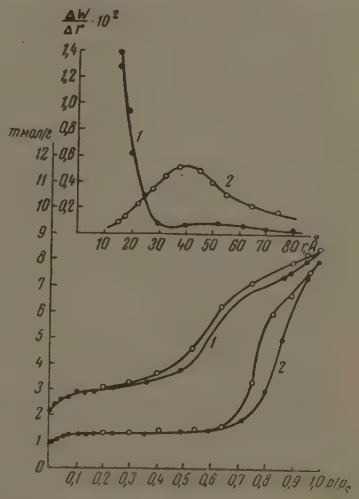



Рис. 1. Влияние прокалки окиси алюминия: *1* — карбонатная окись алюминия; *2* — то же, прокалка 700°

Полученные данные показали, что лсокотемпературная обработка сказывается весьма значительно как на величине поверхности, которая падает чти вдвое при 700°C, так и на распределении пористости в сторону повышения количества более широких пор ис. 1). Подробно эти соотношения учены в работе Г. К. Борескова с трудниками [6].

Промывка отравленных щелочью разцов после такой прокалки значительно повышает активность, не изменяя пористой структуры. Таким образом, каталитическая активность и термическая стабиль-

ность окиси алюминия обязаны в значительной мере ее чистоте: примес щелочи отравляют окись алюминия как катализатор дегидратации спирт так же, как отравляются алюмосиликаты в реакциях превращения угле водородов [7, 10].

## СВОЙСТВА ХРОМАЛЮМИНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Указанные свойства окиси алюминия получают отражение и в свой ствах приготовляемых на ее основе хромалюминиевых катализаторо дегидрирования углеводородов. Катализаторы готовились обычно путе пропитки смеси окиси и гидроокиси алю миния хромовым ангидридом или же сов местным осаждением аммиаком из соле известными методами [1, 4] и содержал около 10% окиси хрома.

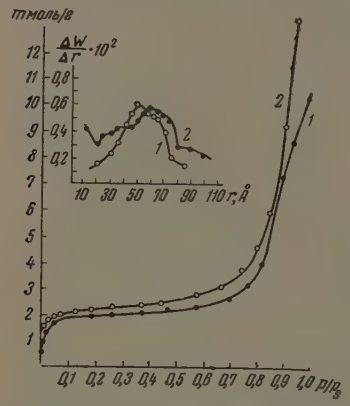



Рис. 2. Изотермы адсорбции: *1* — аммиачной окиси алюминия; *2* — полученного на ней катализатора

Как показали адсорбционные изме рения, получаемые катализаторы сохра няют в основном ту же пористую струк туру и величину поверхности, каковыми обладала и исходная окись алюминия. Это иллюстрируется изотермами адсорбции и кривыми распределения размера пор для двух образцов катализатора: характер изотермы, величина поверхности и рас пределение пор по размерам практичес ки совпадают (рис. 2).

Далее оказалось, что термическая устойчи вость хромалюминиевых катализаторов, так же как и в случае окиси алюминия, зависит от ко личества примесей щелочи в последней: об разцы катализатора, приготовленные на загрязненной щелочью окиси алюминия, резко изменяют свою активность в реакции дегидрирования бутана* при длительной прокалке, в то время как образцы, приготовленные на чистой окиси алюминия, оказалис вполне стабильными (табл. 2).

Известно, что в условиях работы при высоких температурах, на хромалюминиевых катализаторах постепенно отлагается углеродистый слой из тяжелых углеводородов, получающийся в результате протекания побочных реакций полимеризации и крекинга в порах катализатора. Это блокирует часть поверхности [3] и вызывает постепенное падение активности, что требует более или менее частой регенерации таких катализаторов продуванием воздуха Как показали наши опыты, степень углеотложения при дегидрировании парафинов зависит наряду со структурой пор также и от степени чистоты примененной окиси алюминия.

Таблица 2

| Окись алюминия в катализаторе | Прокаливание | | % превращ. бутана в олефины |
|---|---|---|---|
| | t °C | Часы | |
| Карбонатная | 550 | — | 42,8 |
| » | 650 | 183 | 30,7 |
| Нитратная | 550 | — | 43,0 |
| » | 700 | 250 | 39,0 |
| Аммиачная | 550 | — | 44,0 |
| » | 700 | 250 | 45,0 |

В табл. 3 приведены данные, характеризующие влияние чистоты окиси алюминия на процесс углеотложения при дегидрировании бутана.

В связи с этим, следует указать на работу Бейкера [10], в которой автор приходит к заключению, что ионы натрия являются центрами углеобразования при отравлении алюмосиликатных катализаторов.

С другой стороны, естественно, что структура пор катализатора должна в высокой степени влиять на степень углеотложения, так как замедленная диффузия в тонких порах благоприятствует прохождению про-

* Термин «активность» здесь выражает процент выхода бутиленов из бутана, что при стандартном ведении опытов (550° С; объемная скорость газа 1000 час.$^{-1}$) дает сравнительную оценку каталитической активности.

сов полимеризации и распада образующихся олефинов. Действитель- повышение относительного числа микропор и уменьшение их разме- з, достигаемое вариацией метода приготовления (например, усилен-

Таблица 3

| Окись алюминия в катализаторе | Обработка | % превр. бутана | % угля к весу бутилена |
|---|---|---|---|
| Карбонатная | Отмыта | 40,0 | 2,1 |
| | Техническ. | 35,6 | 3,2 |
| | Пропит. 1% $Na_2O$ | 30,5 | 5,4 |
| Аммиачная | Отмыта | 43,0 | 0,8 |
| | Пропит. 0,5% $Na_2O$ | 40,0 | 1,7 |

Таблица 4

| Характеристика | Насыпной вес | Поверхн., $м^2/г$ | Общая пористость, % | Преоблад. размер пор, Å | Объем пор в % | | % превращ. бутана | % углеотлож. к бутилену |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | до 30 Å | до 100 Å | | |
| миачная окись алюминия | 0,6 | 180 | 67 | 40—50 | 28,8 | 80,0 | 37 | 1,0 |
| же, усиленная пептизация гидроокиси | 1,0 | 175 | 43,5 | 30 | 52,8 | 96,0 | 37,0 | 2,8 |
| тратная | 0,5 | 203 | 66,7 | 60 | — | — | 43 | 1,2 |
| птизация гидроокиси | 0,98 | 195 | 46 | 15—25 | — | — | 33 | 5,6 |

я пептизация гидроокиси алюминия крепкой азотной кислотой при готовлении хромалюминиевого катализатора), приводит к повышению леотложения (табл. 4).

Тот же эффект наблюдается и на других образцах; в то время как на рокопористом образце (рис. 2) углеотложение составляло около 1% от са образующегося бутилена, на копористом оно достигало 3%.

Макропористость образцов, определенная методом вдавливания ртути [11], характеризует образцы в том же направлении (рис. 3): большое число макропор в образце 3, после прокалки о 160 час. при 700° С, обуславливает пониженное углеотложение.

По мере отложения угля на поверхности пор радиус этих пор уменьшается, и постепенно возрастает относительное количество более узких пор. от процесс показан на рис. 4: после вухчасового контактирования на катализаторе с преобладающим размером ор ~50 Å пористая структура заетно изменилась, а преобладающий разер пор сместился в область 20—30 Å; лубина превращения бутана в бутилен ри этом упала с 44 до 37%, т. е. происходило постепенное выключение чаи доступной поверхности катализатора; изменяется и величина общей поверхности — в указанном случае с 190 до 160 $м^2/г$. Все это вызывает необходимость в периодической регенерации катализатора — выжигании угле-

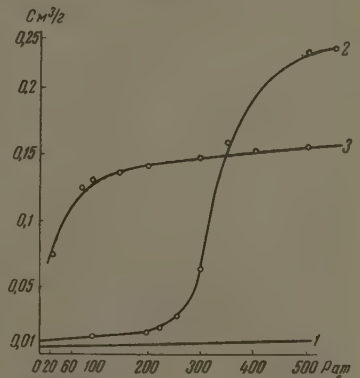



Рис. 3. Макропористость катализаторов: *1* — получен пропиткой гидроокиси алюминия; *2* — нормальное получение пропиткой окиси алюминия; *3* — прокален при 700°, 160 час.

родистых отложений на его поверхности путем пропускания воздуха.

В тесной связи со степенью углеотложения и эффективностью катализатора стоит также вопрос о величине его гранул. Как известно, для реакций, протекающих в диффузионной области, в которых скорость диффузии реагирующих веществ лимитирует скорость реакции, размер зерна катализатора играет существенную роль. Как показали наши кинетические измерения [3], реакция дегидрирования бутана протекает в кинетической области, и на зернах, диаметром ниже 1 *мм*, незаметно влияние их размера. Однако при переходе к более крупным зернам это влияние начинает сказываться (рис. 5): глубина превращения бутана постепенно падает, а углеотложение возрастает. Поэтому практически нецелесообразно проводить процесс дегидрирования бутана на зернах диаметром более 4—6 *мм*; применение псевдоожиженного слоя катализатора в данном процессе представляет с этой стороны определенные преимущества.

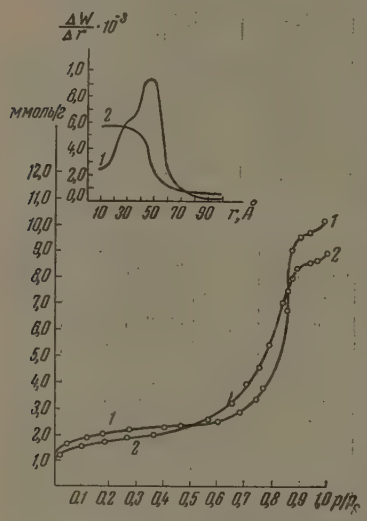



Рис. 4. Влияние углеотложения: *1* — исходный катализатор; *2* — после двухчасового контактирования

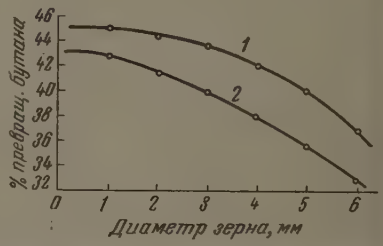



Рис. 5. Влияние диаметра зерна катализатора при объемных скоростях: *1* — 600 и *2* — 1000 час.⁻¹

Изученные нами образцы хромалюминиевых катализаторов обладали, как указывалось, высокоразвитой поверхностью, порядка 200 *м²/г*. Прокалка таких образцов при 700°С вызывает падение величины поверхности приблизительно вдвое, однако активность в реакции дегидрирования бутана мало изменяется вплоть до температур прокалки 800—850°С. Как видно из данных, приведенных на рис. 6, активность катализатора сначала мало изменяется, хотя величина поверхности падает почти вдвое, а затем (после обработки при температуре выше 800°) меняется приблизительно пропорционально величине поверхности, в соответствии с данными Оуэна [12]. По-видимому, это связано с тем, что, как показали магнитные измерения [13], только небольшая часть поверхности окиси алюминия в катализаторе занята окисью хрома, и значительное уменьшение поверхности окиси алю-

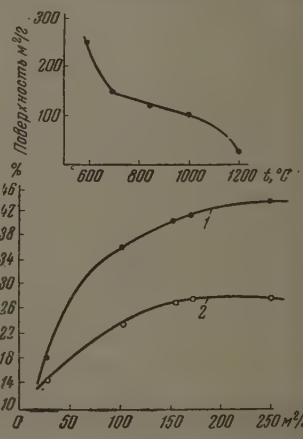



Рис. 6. Изменение величины поверхности и активности с температурой прокалки: *1* — превращение бутана; *2* — концентрация олефинов

ния вначале мало сказывается на величине активной поверхности оки-
хрома. В то же время такая прокалка катализатора вызывает значи-
льное изменение его пористой структуры в сторону увеличения числа
лее широких пор (рис. 7).

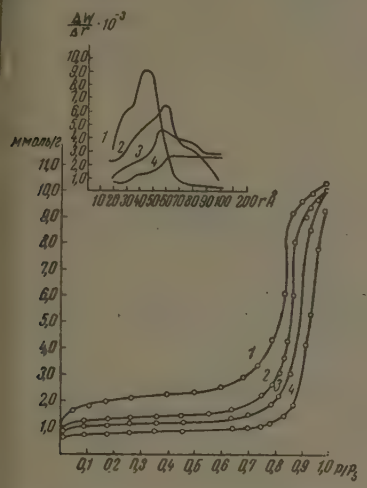



Рис. 7. Изотермы адсорбции катализатора, подвергнутого прокалке: *1*—при 600°; *2* — при 700° и 420 час.; *3*— при 850° и 300 час.; *4* — при 1000° и 15 час.

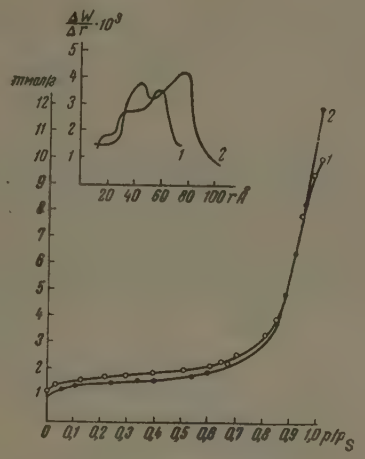



Рис. 8. Влияние предварительной прокалки окиси алюминия: *1* — при 750°; *2* — смесь, прокаленная при 500 и 800 С°

Исходя из этого, для получения широкопористого катализатора, беспечивающего высокую селективность дегидрирования углеводоро-ов, можно применять смесь чистой окиси алюминия («аммиачной»), про-аленной при разных температурах (500—800°), обеспечивающую нали-ие набора пор различного диаметра.

Изотермы адсорбции (паров метилового спирта) и структура пори-тости такого рода образцов катализатора показаны на рис. 8 (для об-азцов 3 и 4 из табл. 5). В табл. 5 сопоставлены эти характеристики при егидрировании бутана.

Таблица 5

| Сырье для катализатора | Насыпной вес катализатора | Общая пористость, % | Поверхн., м²/г | Объем пор, см³/г | Объем пор радиусом в % | | | Преобład. размер пор, Å | Дегидрир. бутана | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | до 30 Å | до 100 Å | >100 Å | | % превр. | % угля к $C_4H_8$ |
| . Аммиачная $Al_2O_3$ | 0,64 | 67 | 155 | 0,340 | 31 | 50 | 19 | 45—60 | 41,5 | 1,7 |
| . То же; прокалена 250 час. при 700° | 0,67 | 69 | 100 | 0,334 | 19 | 46 | 35 | 50—60 | 41 | 1,9 |
| Смесь: $Al_2O_3$ прокалена при 500 и 800° | 0,59 | 68,0 | 145 | 0,49 | 23,6 | 42,4 | 34,0 | 30 -75 | 41,5 | 1,3 |
| $Al_2O_3$ прокал. при 750° | 0,73 | 63 | 150 | 0,42 | 29,0 | 48,7 | 22,5 | 30—60 | 43 | 2,1 |
| Гидроокись алюминия | 1,0 | 43,5 | 175 | 0,29 | 52,8 | 43,2 | 4,0 | 30—40 | 37 | 2,8 |

Таблица 6

| Прокаливание | | Фазовый состав | Оценка размеров кристаллит., Å | Поверхность, $м^2/г$ | Относит. активность |
|---|---|---|---|---|---|
| $t$,°C | Длительность (час.) | | | | |
| 650 | 4 | $\gamma$-$Al_2O_3$ | 110 | 250 | 100 |
| 850 | 30 | $\gamma$-$Al_2O_3$ + X-фаза | 140 | 150 | 95 |
| 1000 | 15 | X-фаза + $\gamma$-$Al_2O_3$ | 280—360 | 100 | 80 |
| 1200 | 8 | $\alpha$-$Al_2O_3$ | 1000 | 20 | 45 |

Рентгеновский анализ* прокаленных образцов катализатора показал, что при прокалке до 1000° обнаруживается только $\gamma$-$Al_2O_3$ и X-фаза (являющаяся модификацией $\gamma$-$Al_2O_3$); только при 1200° происходит переход в $\alpha$-$Al_2O_3$ (корунд) с резким падением размера поверхности и активности (табл. 6). Окись хрома ввиду высокой дисперсности этим методом не обнаруживается.

Таким образом, хромалюминиевые катализаторы оказались термически более устойчивыми, чем, например, катализаторы [14] из $MoO_2$ или Co на $Al_2O_3$, претерпевающие при нагреве до 900—950° резкое изменение активности и кристаллической структуры, причем происходит переход $\gamma$-$Al_2O_3$ в $\alpha$-фазу с уменьшением поверхности с 100 до 4 $м^2/г$. Окись хрома такого ускорения фазового перехода $Al_2O_3$ не вызывает.

Таблица 7

| Прокаливание при 700°, час. | % превращения бутана | Углеотлож. % к весу бутилена |
|---|---|---|
| — | 41,8 | 2,3 |
| 157 | 39,5 | 2,1 |
| 420 | 39,0 | 2,0 |
| 753 | 41,5 | 1,5 |

Приведенные выше материалы относятся к серии образцов, полученных путем пропитки окиси алюминия хромовой кислотой.

В работах Селлвуда [13] было показано, что степень магнитной восприимчивости хромалюминиевых катализаторов изменяется симбатно со степенью дисперсности окиси хрома в окиси алюминия; рентгеновские данные, приведенные автором, связывают степень дисперсности с методом получения катализатора.

Мы применили метод совместного осаждения окисей хрома и алюминия из азотнокислых солей в целях получения высокой дисперсности, что должно приводить к повышенной активности и термостойкости катализатора. Активность и термостойкость их иллюстрируются данными табл. 7.

Таблица 8

| Состав газа (объемн. %) | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|
| Водород | 29,7 | 32,1 | 29,9 |
| Метан + этан | 1,13 | 1,2 | 1,2 |
| Этилен | 0,06 | 0,1 | 0,1 |
| Пропан | 3,1 | 2,1 | 1,5 |
| Пропилен | 1,1 | 0,7 | 0,5 |
| Бутан | 37,3 | 35,4 | 36,8 |
| Бутилен | 27,6 | 28,4 | 29,9 |
| Кокс % к $C_4$ | 2,4 | 2,5 | 2,1 |
| Коэфф. увелич. объема | 1,46 | 1,48 | 1,44 |
| Выход бутилена: | | | |
| а) на пропущен. бутан. | 40,2 | 42,0 | 43,2 |
| б) на разлож. бутан | 88,2 | 88,5 | 92,0 |
| Баланс углерода, % | 101,0 | 100,0 | 100,3 |

* Рентгеновский анализ проведен Н. Г. Севастьяновым, которому мы выражаем благодарность.

Исследованные нами катализаторы отличаются высокой степенью селективности. и помощи метода низкотемпературной разгонки газов на колонке типа Подбильняка произведен материальный баланс дегидрирования бутана: несколько характерных ных приведено в табл. 8. (Температура 550°С; объемная скорость равна 600 час$^{-1}$.)

Эти данные показывают, что на хромалюминиевых катализаторах ается весьма эффективно проводить процесс дегидрирования бутана, стигая почти равновесного превращения при высокой селективности. Аналогичные данные были получены нами для процесса дегидрирова- я пропана.

## ВЫВОДЫ

1. Свойства окиси алюминия обуславливают существенные характе- стики получаемых на ее основе хромалюминиевых катализаторов: тер- ческая устойчивость и степень углеотложения в большой мере связа- со степенью чистоты окиси алюминия и ее пористой структурой.

2. Высокотемпературная обработка катализатора вызывает расши- ние пор и приводит к уменьшению углеотложения и повышению ак- вности. Уменьшение поверхности до определенного предела сравни- льно мало отражается на активности катализатора при прокалке ни- 750°.

3. Катализаторы высокой дисперсности и термостойкости могут быть лучены как путем пропитки, так и совместного осаждения. Размер зер- катализатора выше 1 *мм* влияет на глубину превращения бутана.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила
6.VI.1956

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. Grosse a. V.N. Ipatieff, Ind. Eng. Chem., 32, 268, 528, 1940; Riesz, Pelican, Komarewsky, Oil. a. Gas Journ. 43,. 67, 96, 1944; Archibald, Greensfelder, Ind. Eng. Chem., 37, 356, 1945; Hachmuth, G. Hanson, Chem. Eng. Progr., 44, 421, 1948; E. Hughes, H. Stine, S. Darling, Ind. Eng. Chem. 41, 2184, 1949; 44, 572, 1952.
2. Г. Д. Любарский, Журн. физ. химии, 14, 1375, 1940; Азерб. нефт. хоз., № 2, 34, 1941; ДАН, 29, 574, 1940; А. А. Баландин, Н. Д. Зелинский, М. Н. Марушкин и Павлов, ДАН, 32, 136, 1941).
3. Г. Д. Любарский С. К. Мерилляйнен и С. Я. Пшежецкий, Журн. физ. химии 28, 1272, 1458, 1954.
Г. Д. Любарский, С. К. Ермакова и С. Я. Пшежецкий, Журн. физ. химии 31, 1492, 1957.
. J. Varga, G. Rabo i Zalai, Acta Chim. Akad. Sc. Hung., 1, 94, 137, 1951. Chem. Abst. 10022, 1951; Fischer Watts, Ind. Eng. Chem. 38, 61, 1946; E. J. Dickinson, Trans. Farad. Soc., 40, 70, 1944.
. J. Givandon, Nagelstein, Leygonie, Journ. Chem. phys., 47, 304, 1950; S. E. Voltz a. S. Weller, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 5227, 1953; 76, 4695, 1954; S. Weller u. Voltz, Zs. phys. chem. (Neufolge), 5, 100, 1955; R. Chaplin, P. R. Chapman, R. H. Griffith, Proc. Roy. Soc., 224, 412, 1954.
. Г. К. Боресков, В. А. Дзисько, М. С. Борисова и В. Н. Краснопольская, Журн. физ. химии. 26, 492, 1952,; 28, 1055, 1954; A. Russel a. C. N. Cochran, Ind. Eng. Chem., 42, 1336, 1950; W. Brey a. R. Krieger, Journ. Amer. Chem. Soc., 71, 3637, 1949.
. Г. Д. Любарский и М. П. Козина, Пробл. кинетики и катализа, вып. 6, 273, 1949.
. Г. С. Жданов, В. П. Котов и Г. Д. Любарский, Проблемы кинетики и катализа, вып. 5, 25, 1948.
. А. В. Киселев. Проблемы кинетики и катализа, вып. 6, 171, 1949.
. M. Baker a. S. Chesnutt, Journ. Phys. Coll. Chem., 52, 1364, 1948.
. Ritter, Drake, Ind. Eng. Chem., 17, 787, 1945.
. Owen, Journ. Amer. Chem. Soc., 69, 2698, 1947; 70, 2271, 1948.
. P. Sellwood, R. Eichens, Journ. Amer. Chem. Soc., 69, 3698, 1947; 70, 2271, 1948.
. D. Nahin a. H. Huffman, Ind. Eng. Chem., 41, 2021, 1949.

## THE EFFECT OF ADSORPTION CHARACTERISTICS ON THE EFFICIENCY OF CHROMIA-ALUMINA CATALYSTS IN THE DEHYDROGENATION OF HYDROCARBONS

*G. D. Lubarsky* and *S. K. Ermakova (Moscow)*

Summary

The question investigated by the authors was how the activity, selectivity and the mal stability of a chromium oxide/aluminium oxide catalyst are affected by its porosi and other qualities. The conclusions arrived at are mainly as follows:

1. Some important characteristics of chroma/alumina catalysts are due the properties of aluminium oxide, used as their basis; essential factors in resistance heat and the degree of carbon deposition are the extent to which the aluminium oxi is free from impurities and the porosity of its structure.

2. The pores are widened by high-temperature treatment of the catalyst, wherel carbon deposition is reduced and the catalytic activity grows. Decrease in surface ar to a certain limit has little effect on catalytic activity.

3. Catalysts of high dispersion and highly resistant to heat can be obtained by impre nation or joint precipitation. If the grain size of the catalyst is above 1 *mm*, the degree butane transformation is affected.

# О ПРИРОДЕ СФЕРОЛИТОВ В ПОЛИТРИФТОРХЛОРЭТИЛЕНЕ

*Д. Д. Чегодаев, Н. А. Бугоркова, А. А. Кузнецова и Н. Е. Явзина*

Сферолиты, т. е. кристаллические образования, имеющие форму ша-, наблюдались во многих полимерах: полиуретанах, полиамидах [1, 2], олиэтилене [3], полиэтилентерефталате [4], политрифторхлорэтилене 5, 6] и др.

Еще нет общего согласия относительно того, являются ли сферолиты первичными разованиями, т. е. результатом кристаллизации непосредственно из расплава поли-ера [1, 4, 7—9], или же они возникают в результате вторичной перегруппировки и льнейшего роста уже существующих кристаллитов [5, 6, 10].

По мнению Прайса [5], образование сферолитов в политрифторхлорэтилене яв-ется вторичным процессом. Подтверждение этому он видит в том, что образование иболее крупных сферолитов происходит при 190°, т. е. при температуре на 20° ниже чки плавления кристаллитов, и что в степени кристалличности сферолитов и меж-феролитных участков нет разницы.

Прайс [5], Рединг и Браун [6] считают достаточным доказательством существо-ания в политрифторхлорэтилене сферолитов картину, наблюдаемую в поляризаци-нном микроскопе. Однако авторы [6] указывают, что при вдвигании между образцом анализатором кварцевого клина в сферолитах политрифторхлорэтилена наблюдает-повышение интерференционных цветов во всех квадрантах (хотя и в разной степени). го отличие картины интерференционных цветов, наблюдаемых в сферолитах поли-рифторхлорэтилена, от нормальной (т. е. повышения в двух квадрантах и понижения двух других), не может быть объяснено никаким расположением полимерных цепей сферолите. Несмотря на это, Рединг и Браун [6] принимают для политрифторхлор-илена спиралеобразное строение полимерных молекул, располагающихся по радиу-м сферолитов, хотя в сферолитах политрифторхлорэтилена не наблюдается явле-й, описанных Келлером [4, 11, 12] для других полимеров.

Обычной методикой является сравнение интерференций в квадрантах сферолита цветами, возникающими в полоске холодновытянутого кристаллического полимера , 6], и по этому сравнению судят о направлении полимерных цепей в сферолите. ак показали В. А. Каргин и Т. И. Соголова [13], при вытяжке кристаллических олимеров происходит рекристаллизация, с образованием кристаллитов, ориентиро-анных в направлении растяжения. Ориентация кристаллитов вызывает появление нтерференционных цветов, однако это не дает однозначного решения вопроса о нали-ии кристаллитов, так как интерференции появляются и при растяжении заведомо морфных, но оптически-активных полимеров (бакелита, карбамидных смол, полисти-ола и многих других).

В вытянутом образце кристаллического полимера также имеются напряжения, ориентированные одинаково с кристаллитами. Наблюдаемые в этом случае интерфе-енционные цвета зависят не только от ориентации кристаллитов, но и от наличия инаково ориентированных напряжений. Вообще по появлению интерференций можно удить о наличии ориентированных кристаллитов только в том случае, если есть уве-енность в отсутствии напряжений.

Во многих заведомо некристаллических материалах можно наблюдать картину, лепне не отличимую от сферолита. Например, если в силикатном стекле имеются узырьки, содержащие газы под некоторым давлением, то при рассматривании ежду скрещенными поляроидами можно видеть квадранты, разделенные темным рестом. Такие же псевдосферолиты можно наблюдать около пузырьков в баке-ите, около включений в лаковых пленках, дающих при высыхании большую усад-у, и т. д.

Во всех этих случаях псевдосферолиты наблюдаются тогда, когда в оптически-ктивном материале почему-либо возникают напряжения, расположенные по концен-рическим шаровым поверхностям.

Поскольку в сферолитах политрифторхлорэтилена наблюдались указанные выше номалии интерференций, возникло предположение о наличии в этом случае именно севдосферолитов.

Политрифторхлорэтилен получается в результате полимеризации в виде весьма

правильных шариков диаметром всего около 200 mμ, что не дает возможности непо средственного изучения их структуры при помощи поляризационного микроскопа. Поэтому определение степени кристалличности в зависимости от условий изготовления образцов велось по плотности, которая, как известно, прямо пропорциональна степени кристалличности.

Определение плотности полимера в исходных шариках было связано с большими трудностями. Например, по данным седиментометрического анализа, в порошке полимера, даже после длительного помола на коллоидной мельнице, содержится 15—20% агрегатов, размерами 1,5—5 μ. Воздух, содержащийся в порах агрегатов, может дать ошибку определения до 5—6%. Кроме того, в качестве среды для определения плотности вода непригодна, поскольку она не смачивает полимера, а во многих органических жидкостях полимер набухает [14]. Поэтому в качестве среды был выбран этиловый спирт строго азеотропного состава. После устранения всех возможных источников ошибок, в особенности таких, которые могли бы преувеличить результат, было установлено, что плотность полимера в исходных шариках не менее 2,20 *г/см*³. Это — наиболее высокая плотность, наблюдаемая в реальных образцах политрифторхлорэтилена. По данным Николса [15] и Прайса [16] плотность кристаллитов политрифторхлорэтилена равна 2,25 *г/см*³, а плотность аморфных участков — 2,05 *г/см*³.

Плотности политрифторхлорэтилена после сплавления или прессования определялись на образцах, полученных различными методами: сплавлением высушенного слоя суспензии при 270° [17] или прессованием при температуре 230—250° и давлении 300 *кг/см*². Для выяснения влияния исходной формы полимера образцы изготовлялись также из переосажденного полимера. Для этого, в соответствии с данными [18], политрифторхлорэтилен был растворен в четыреххлористом углероде в автоклаве при 114—120°. После охлаждения до 20°, раствор, содержащий около 2 объемн.% полимера, представлял собою гель, хотя политрифторхлорэтилен набухает при 25° в четыреххлористом углероде всего на 0,44% [19]. После разрушения геля из полученного полимера была изготовлена суспензия, а из последней — пленка, сплавленная при 270°.

Результаты определений сведены в табл. 1.

Таблица 1

| Условия изготовления образцов | Условия охлаждения образцов | Плотность, *г/см*³ |
|---|---|---|
| Исходный полимер в виде шариков | — | 2,20 |
| Пленка, полученная сплавлением из суспензии на подложке из алюминиевой фольги при 270° С | Медленное охлаждение от 270° до 150° С за 3—4 часа | 2,16 |
| То же | Охлаждение на воздухе 1—2 мин. | 2,11 |
| » | Охлаждение погружением в холодную воду | 2,08 |
| То же, из переосажденного полимера | Медленное охлаждение | 2,19 |
| То же | Охлаждение погружением в холодную воду | 2,08 |
| Образцы, прессованные при 230—250° и 300 *кг/см*² | Медленное охлаждение | 2,16 |
| То же | Охлаждение погружением прессформы в холодную воду | 2,10 |

Из табл. 1 видно, что если исходная форма шариков не была нарушена, то плотность полимера при прессовании или сплавлении всегда падает и никакой длительностью процесса кристаллизации ее нельзя поднять до первоначального значения. Наоборот, если шарики были разрушены переосаждением, то плотность при длительной кристаллизации может почти достичь плотности полимера в шариках.

При прессовании или сплавлении шариков полимера происходит и деформация и превращение в многогранники, сплавленные между собою. После такой деформации шариков плотность уже не может восстановиться до первоначальной величины. Естественно предположить, что наивысшая степень кристалличности, соответствующая плотности 2,20 *г/см*³, связана с шарообразной формой частички полимера и что, наоборот

* По данным Гофмана [20] плотности 2,09 *г/см*³ соответствует степени кристалличности около 35%, а плотности 2,16 *г/см*³— около 80%.

сталлизация стремится восстановить первоначальную шарообразную форму частиц. При этом должны возникать определенные силы, стремящиеся восстановить форму шарика, которые могут быть преодолены наложением внешнего давления.

Поэтому были поставлены опыты кристаллизации расплавленного полимера под высоким внешним давлением. Прессованные на холоду таблетки политрифторхлорэтилена подогревались в термостате при 240—250° в течение 15 мин. и прессовались в подогретой прессформе, снабженной каналами для циркуляции охлаждающей воды. Охлаждение включалось или сразу после смыкания прессформы, или через промежутки времени 10 или 60 мин., достаточные для протекания процесса кристаллизации полимера. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

| Давление при прессовании и охлаждении, $кг/см^2$ | Время от смыкания пресс-формы до включения охлаждения, минуты | Плотность, $г/см^3$ |
|---|---|---|
| 1000 | 0 | 2,09 |
| 1000 | 10 | 2,15 |
| 2000 | 0 | 2,08 |
| 2000 | 10 | 2,08 |
| 2000 | 60 | 2,09 |

Интересно отметить, что силы, стремящиеся восстановить форму шариков, могут быть преодолены только очень большим внешним воздействием 2000 $кг/см^2$. Это говорит об очень высоком уровне этих сил и, следовательно, напряжений, возникающих в образце при кристаллизации.

При такой напряженности закристаллизованного образца в нем почти всегда будут возникать псевдосферолиты. Действительно, практически невозможно предотвратить попадание в порошок полимера посторонних включений — например, пылинок, выгорающих при температуре плавления или прессования образца. На местах включений и образуются гетерогенности, существование которых Прайс [5] был вынужден допустить в центрах сферолитов. Напряжения, возникающие в образце при кристаллизации, оказываются неуравновешенными в направлении пустоте или включению, вследствие чего происходит оттягивание частиц полимера от пустоты и возникновение напряжений, расположенных по концентрическим шаровым поверхностям. Это и дает в поляризационном микроскопе картину псевдосферолита.

При установлении равновесия, как по шаровым поверхностям, так и радиусам имеются только напряжения растяжения, которые должны во всех квадрантах псевдосферолита дать повышение интерференционных цветов. Так просто разрешаются затруднения, возникшие при истолковании картины, наблюдаемой в поляризационном микроскопе при вдвигании кварцевого клина.

Наличием напряжений и пустот в центрах псевдосферолитов также просто объясняются и все без исключения другие особенности, наблюдавшиеся ранее [5, 6], которым давались объяснения более сложные, и часто весьма натянутые.

Хрупкость медленно охлажденных образцов политрифторхлорэтилена следует поэтому объяснять не образованием в них очень крупных сферолитов и не кристаллизацией самой по себе, а возникновением большого числа трещин и большой напряженности при восстановлении формы шариков. Поэтому рекомендации о проведении термообработки изделий с целью уменьшения хрупкости [6] на деле не оправдываются.

Стремление шарика полимера восстановить свою форму при кристаллизации после плавления, а также сам факт образования при полимеризации (при низкой температуре) высококристаллического правильного шарика говорят о весьма упорядоченной его структуре. В этом случае наиболее вероятной является структура сферолита с расположением полимерных цепей перпендикулярно к радиусам, т. е. структуры плотно намотанного клубка. Это предположение подтверждается чрезвычайно

затрудненной текучестью полимера при явной его плавкости [21], а та же тем, что полимер трифторхлорэтилена сохраняет значительную уп рядоченность структуры при температурах, значительно превышающ температуру плавления кристаллитов [22].

## ВЫВОДЫ

1. Элементарные шарики, получающиеся в результате полимеризац трифторхлорэтилена, представляют собою образования с высокой упор доченностью расположения молекул. Они обладают наивысшей степен кристалличности, известной для этого полимера, и могут рассматривать как сферолиты.

2. Всякая деформация шариков при изготовлении образцов влечет собою уменьшение степени кристалличности и понижение плотност Наоборот, кристаллизация стремится восстановить первоначальную фо му шарика. Следствием этого является возникновение в шариках, спая шихся друг с другом, значительных напряжений.

3. Напряжения, возникшие в шариках при кристаллизации и восст новлении формы, вызывают появление около пустот или включений о ластей преимущественного расположения внутренних напряжений концентрическим шаровым поверхностям. Эти области при рассматрив нии в поляризационном микроскопе дают картину, внешне подобну сферолиту, но не являющуюся кристаллическим образованием.

4. Факт наблюдения в политрифторхлорэтилене псевдосферолитов является поэтому доказательством вторичности процесса образован сферолитов.

5. Средством борьбы с кристаллизацией политрифторхлорэтилена п изготовлении изделий может служить, кроме закалки, также проведен охлаждения изделий под давлением не менее 2000 *кг/см*².

Институт полимеризационных пластмасс
Ленинград

Поступила
9.VII.1956

## ЛИТЕРАТУРА

1. V. E. Jenckel, E. Tiege, W. Hinrichs, Koll. Zs., **129**, 19, 1952.
2. V. E. Jenckel, E. Klein, Koll. Zs., **118**, 86, 1950.
3. W. M. D. Bryant, Journ. Polymer Sci., **2**, 547, 1947.
4. A. Keller, Journ. Polymer Sci., **17**, 291, 351, 1955.
5. F. R. Price, Journ. Amer. Chem. Soc., **74**, 311, 1952.
6. F. P. Reding, A. Brown, Ind. Eng. Chem., **46**, 1962, 1954
7. C. W. Bunn, T. C. Alcock, Trans. Farad. Soc., **41**, 317, 1945.
8. A. Ookava, Journ. Phys. Soc. Japan, **6**, 473, 1951.
9. L. B. Morgan and others, Phil. Trans., **247**, 1, 13, 23, 1954.
10. M. Herbst, Zs. Elektrochem., **54**, 318, 1950.
11. A. Keller, Nature, **169**, 913, 1952.
12. A. Keller, Nature, **171**, 170, 1953.
13. В. А. Каргин и Т. И. Соголова, Журн. физ. химии, **27**, 1039, 12 1213, 1953.
14. Д. Д. Чегодаев, Фторопласты, Госхимиздат, Ленинград, 1956, стр. 73.
15. I. Nickols, Journ. Appl. Phys., **25**, 7, 840, 1954.
16. F. R. Price, Journ. Chem. Phys., **19**, 973, 1951.
17. [14], стр. 59—69.
18. H. Tracy Hall, Journ. Amer. Chem. Soc., **74**, 68, 1952.
19. [14], стр. 75.
20. I. D. Hoffmann, Journ. Amer. Chem. Soc., **74**, 1696, 1952.
21. [14], стр. 64.
22. Г. С. Маркова и В. А. Каргин, Доклад на IX Всесоюзной конфере ции по физике и химии высокомолекулярных соединений, Москва, 1957.

## ON THE NATURE OF SPHERULITES IN POLYTRIFLUOROCHLORETHYLENE

*D. D. Chegodaev, N. A. Bugorkova, A. A. Kuznetsova* and *N. E. Javzina*

*(Leningrad)*

Summary

From the discussion of this subject the authors have come to the following conclu-
s:

1. The elementary spheres resulting from trifluorochlorethylene polymerization are
ıly ordered structures, as regards the arrangement of molecules. They are crystalline
ères to the highest degree, known for this polymer, and can be regarded as sphe-
tes.

2. Any deformation of the spheres in the course of the preparation of specimens will
ıg about a decrease in the degree of crystallinity and a reduction of density. On the
er hand, crystallization is apt to restore the original form of the ball. As a result,
siderable stresses arise in balls that have stuck to each other.

3. The stresses that arise in the balls on crystallization and restoration of the original
ı cause the appearance, about cavities or inclusions, of such regions where the internal
sses are confined mainly to concentrical spherical surfaces. These regions, when exa-
ed through a polarization microscope, bear a strong resemblance to spherulites, but
y are not crystalline formations.

4. Therefore the fact that pseudospherulites are observed in polytrifluorochlor-
ylene must not be taken to mean that the formation of spherulites is a secondary pro-
.

5. In addition to quenching, cooling under a pressure of 2000 $kg/cm^2$ may be recommen-
as a measure of controlling the crystallization of polytrifluorochlorethylene, while
ıufacturing articles.

# ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА В БЕНЗОЛЬНОМ ЯДРЕ АЛКИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

*В. Г. Плюснин и Н. М. Родигин*

Экспериментальные данные по алкилированию бензола олефинам и другими алкилирующими реагентами дают основание полагать, что вст пление алькильных групп в бензольное ядро идет последовательно по о ной, но не нескольких одновременно. Такой порядок замещения атом водорода в бензольном ядре следует рассматривать как последовательну реакцию, которая в отдельных случаях может осуществляться в шес ступеней.

Кинетика последовательных реакций в общем виде была разработана ранее А. Раковским [1]. Однако до настоящего времени применение кинетических ура нений последовательных реакций в исследованиях химических процессов наход ограниченное применение.

Последнее является следствием того, что интегрирование дифференциальных ура нений скорости последовательной реакции очень громоздко и сложно, причем эти гр моздкость и сложность возрастают с увеличением числа ступеней последовательной р акции. В силу указанного обычно при исследовании ограничиваются только первы двумя ступенями последовательных реакций.

Попытка дать более простое решение кинетических уравнений скорости послед вательной реакции была сделана Б. В. Ерофеевым [2] путем введения кинетически определителей. Однако возможно еще более простое решение, основанное на использов нии при интегрировании дифференциальных уравнений скорости последовательны реакций операторного метода.

Авторами был использован этот метод при решении дифференциальных уравнени скорости последовательной реакции при равенстве и неравенстве скоростных постоя ных для случая замещения водорода в бензольном ядре алкильными группами.

Использование уравнений кинетики последовательной реакции, в частности в пр цессе замещения атомов водорода в бензольном ядре алкильными группами, дает во можность установить константы скорости или их соотношение, количественно хара теризующие реакционную способность бензола и его гомологов в зависимости от вел чины и разветвленности алкильных групп. Кроме того, при известных константа скорости образования алкилбензолов имеется возможность заранее предсказать с став системы в зависимости от молярного соотношения реагирующих компоненто Все это имеет большое теоретическое и практическое значение, поскольку реакци замещения атомов водорода в ароматическом ядре алкильными группами и другим заместителями получила широкое промышленное применение.

Попытки обобщить результаты по замещению в бензольном ядре на основе кин тических уравнений скорости были сделаны Клементом и Совардом [3, 4] при метил ровании ксилола и Френсисом [5] по этилированию бензола. Однако ввиду трудносте в решении уравнений многоступенчатой последовательной реакции авторы огран чились рассмотрением также двух первых ступеней.

В настоящей работе сделана попытка выявить общую закономерност вступления различных алкильных групп в бензольное ядро, использу уравнения кинетики, для всех возможных ступеней, последовательно реакции. В данной статье дается только метод составления дифференц альных уравнений скорости и решение этих уравнений.

## УРАВНЕНИЕ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ

Рассмотрим процесс образования алкилбензолов по следующей схем

$$\text{бензол} \xrightarrow{k_1} \text{моно-} \xrightarrow{k_2} \text{ди-} \xrightarrow{k_3} \text{три-} \xrightarrow{k_4} \text{тетра-} \xrightarrow{k_5} \text{пента-} \xrightarrow{k_6} \text{гексаалкилбензол.}$$

Дифференциальные уравнения скорости каждой ступени выводятся исходя из следующего.

Пусть начальная концентрация бензола в системе будет $c$ молей. К моменту времени $t$ $x_1$ молей бензола перейдет в моноалкилбензол; следовательно, в системе останется бензола

$$c_0 = c - x_1. \tag{1}$$

В результате второй реакции моноалкилбензол будет переходить в диалкилбензол и к моменту времени $t$ часть моноалкилбензола $x_2$ перейдет в диалкилбензол. Количество оставшегося в системе моноалкилбензола, следовательно, будет

$$c_1 = x_1 - x_2. \tag{2}$$

Из количества $x_2$, образовавшихся в системе диалкилбензолов, часть $x_3$ перейдет в триалкилбензол, и в системе останется диалкилбензолов

$$c_2 = x_2 - x_3. \tag{3}$$

Рассуждая таким же образом далее, получаем

$$\begin{aligned} c_3 &= x_3 - x_4, \\ c_4 &= x_4 - x_5, \\ c_5 &= x_5 - x_6. \end{aligned} \tag{4}$$

Если возможно при алкилировании образование гексаалкилбензола, то, очевидно, гексаалкилбензол будет накапливаться в системе и его количество к моменту времени $t$ будет

$$c_6 = x_6. \tag{5}$$

Рассматривая реакцию алкилирования как бимолекулярную гомогенную реакцию, согласно закону действия масс, скорость образования каждого из компонентов системы может быть выражена следующими дифференциальными уравнениями:

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= k_1'(c - x_1)z, & \frac{dx_4}{dt} &= k_4'(x_3 - x_4)z, \\ \frac{dx_2}{dt} &= k_2'(x_1 - x_2)z, & \frac{dx_5}{dt} &= k_5'(x_4 - x_5)z, \\ \frac{dx_3}{dt} &= k_3'(x_2 - x_3)z, & \frac{dx_6}{dt} &= k_6'(x_5 - x_6)z, \end{aligned} \tag{6}$$

где $x_i$ — количество алкилбензола, образовавшегося в системе, $z$ — концентрация алкилирующего компонента, $k_i'$ — константа скорости образования соответствующего алкилбензола.

Как известно, не всякая бимолекулярная реакция является реакцией второго порядка, представленной уравнениями [1]. В данном случае образование каждого из алкилбензолов системы проходит в одной и той же среде; следовательно, для всех конечных продуктов системы $z$ будет одной и той же величиной. Кроме того, если в процессе второй компонент реакции $z$ подавать в реактор с постоянной по времени скоростью, то $z$ как постоянная величина по времени может войти в скоростную постоянную $k$. Тогда уравнения (6) принимают вид

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= k_1(c - x_1) = k_1 c_0, \\ \frac{dx_2}{dt} &= k_2(x_1 - x_2) = k_2 c_1, \\ \frac{dx_3}{dt} &= k_3(x_2 - x_3) = k_3 c_2, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \frac{dx_6}{dt} &= k_6(x_5 - x_6), \end{aligned} \tag{7}$$

где $k_i = k_i'z$.

Такого вида уравнения уже могут быть интегрированы.

Дифференциальные уравнения скорости последовательной реакции решаются последовательным интегрированием. Интегрированием первого уравнения находится $x_1$. Затем подстановкой найденного значения $x_1$ во второе уравнение и интегрированием его находится $x_2$ и т. д. При таком порядке интегрирования любое из дифференциальных уравнений скорости после подстановки найденного значения $x$ превращается в линейное уравнение первой степени вида

$$(Q - k_i x_i)\, dt - dx_i = 0. \tag{8}$$

Обычное интегрирование такого типа дифференциальных уравнений при большом числе ступеней последовательной реакции представляет собой трудоемкую задачу и может быть выполнено для каждого частного случая путем численного интегрирования.

Однако возможно и общее решение для любого числа ступеней последовательной реакции.

Исходя из того, что указанные уравнения являются обыкновенными дифференциальными уравнениями первого порядка с постоянными коэффициентами, можно использовать метод операционного исчисления.

Как известно, этот метод сводится к тому, что сначала разыскивается не сама неизвестная функция, удовлетворяющая дифференциальному уравнению, а соответствующая ей функция, преобразованная по Лапласу.

В нашем случае, когда все искомые функции $x_1, x_2, \ldots x_m$ и их производные по времени при $t = 0$ обращаются в нуль, задача решается следующим образом: сначала в дифференциальных уравнениях заменяют искомые функции преобразованными, а операции дифференцирования — умножением на оператор $p = d/dt$; получившуюся систему алгебраических уравнений решают относительно преобразованных функций и, наконец, пользуясь таблицей для перехода от этих функций к искомым, записывают искомый результат (подробнее см. [2]).

Согласно данной методике, система дифференциальных уравнений (7) в $m$ ступеней после замены $d/dt$ через $p$ принимает вид:

$$\begin{aligned} px_1 &= k_1 (c - x_1) \\ px_2 &= k_2 (x_1 - x_2) \\ &\ldots\ldots\ldots \\ px_m &= k_m (x_{m-1} - x_m). \end{aligned} \tag{9}$$

В этих уравнениях $x_1, x_2, \ldots x_m$ являются преобразованными функциями. Решая последовательно уравнения (9), получаем

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{k_1 c}{p + k_1}; \\ x_2 &= \frac{k_1 k_2 c}{(k_2 - k_1)(p + k_1)} + \frac{k_1 k_2 c}{(k_1 - k_2)(p + k_2)}, \\ x_3 &= \frac{k_1 k_2 k_3 c}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)(p + k_1)} + \frac{k_1 k_2 k_3 c}{(k_1 - k_2)(k_3 - k_2)(p + k_2)} + \\ &+ \frac{k_1 k_2 k_3 c}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)(p + k_3)}, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned} \tag{10}$$

$$x_m = \frac{k_1k_2\ldots k_mc}{(k_2-k_1)(k_3-k_1)\ldots(k\ -k_1)(p+k_1)} +$$

$$+\frac{k_1k_2k_3\ldots k_mc}{(k_1-k_2)(k_3-k_2)(k_4-k_2)\ldots(k_m-k_2)(p+k_2)} +$$

$$+\frac{k_1k_2k_3\ldots k_mc}{(k_1-k_3)(k_2-k_3)(k_4-k_3)(k_5-k_3)\ldots(k_m-k_3)(p+k_3)} + \ldots$$

$$\ldots + \frac{k_1k_2k_3\ldots k_mc}{(k_1-k_m)(k_2-k_m)(k_3-k_m)\ldots(k_{m-1}-k_m)(p+k_m)}.$$

Как видно, в каждом слагаемом для $x_1, x_2, \ldots, x_m$ имеется множитель $\frac{1}{p+\alpha_m}$, в который входит оператор $p$.

Пользуясь формулой перехода от преобразованной функции к исходной заменяя $\alpha_m = k_1, k_2 \ldots k_m$, будем окончательно иметь

$$x_1 = c(1-e^{-kt})$$

$$x_2 = c\left[1 - \frac{k_2}{(k_2-k_1)}e^{-k_1t} - \frac{k_1}{(k_1-k_2)}e^{-k_2t}\right]$$

$$x_3 = c\left[1 - \frac{k_2k_3}{(k_2-k_1)\ (k_3-k_1)}e^{-k_1t} - \frac{k_1k_3}{(k_1-k_2)\ (k_3-k_2)}e^{-k_2t} - \right.$$

$$\left. - \frac{k_1k_2}{(k_1-k_3)\ (k_2-k_3)}e^{-k_3t}\right]$$

. . . . . .

$$x_m = c\left[1 - \frac{k_2k_3\cdots k_m}{(k_2-k_1)(k_3-k_1)\cdots(k_m-k_1)}e^{-k_1t} - \right. \tag{11}$$

$$\frac{k_1k_3\cdots k_m}{(k_1-k_2)(k_3-k_2)\cdots(k_m-k_2)}e^{-k_2t} - \frac{k_1k_2k_4\cdots k_m}{(k_1-k_3)(k_2-k_3)\cdots(k_m-k_3)}e^{-k_3t} - \ldots$$

$$\left. \ldots - \frac{k_1k_2k_3\cdots k_{m-1}}{(k_1-k_m)(k_2-k_m)\cdots(k_{m-1}-k_m)}e^{-k_mt}\right].$$

Концентрация продуктов последовательной реакции $c_i$ к моменту времени $t$ задается уравнениями типа (1)—(5).

Подставляя в указанные равенства вместо $x_i$ соответствующие значения из уравнения (11), получаем систему уравнений, по которой определяется состав продуктов алкилирования

$$c_0 = ce^{-k_1t},$$

$$c_1 = c\left[\frac{k_1}{(k_2-k_1)}e^{-k_1t} + \frac{k_1}{(k_1-k_2)}e^{-k_2t}\right],$$

$$c_2 = c\left[\frac{k_1k_2}{(k_2-k_1)\ (k_3-k_1)}e^{-k_1t} + \frac{k_1k_2}{(k_1-k_2)\ (k_3-k_2)}e^{-k_2t} + \right.$$

$$\left. + \frac{k_1k_2}{(k_1-k_3)\ (k_2-k_3)}e^{-k_3t}\right],$$

. . . . . .

$$c_{m-1} = \frac{k_1k_2\cdots k_{m-1}}{(k_2-k_1)(k_3-k_1)(k_4-k_1)\cdots(k_m-k_1)}e^{-k_1t} + \tag{12}$$

$$+\frac{k_1k_2k_3\cdots k_{m-1}}{(k_1-k_2)(k_3-k_2)(k_4-k_2)\cdots(k_m-k_2)}e^{-k_2t} + \ldots$$

$$\ldots + \frac{k_1k_2k_3\cdots k_{m-1}}{(k_1-k_m)(k_2-k_m)\cdots(k_{m-1}-k_m)}e^{-k_mt},$$

$$c_m = x_m,$$

где индекс указывает номер последовательной стадии реакции.

Как указывалось выше, константа $k_i$ равна произведению абсолютн константы скорости $k_i'$ на концентрацию олефина

$$k_i = k_i' z.$$

По соотношению констант $k_i$ можно узнать соотношение абсолютны константы скорости $k_i'$

$$\frac{k_i}{k_1} = \frac{k_i' z}{k_1' z} = \frac{k_i'}{k_1'} = a.$$

Поэтому целесообразно найти отношение константы $k_i$ к константе $k$ так как константа $k_1$ наиболее просто может быть определена из пе вого уравнения системы уравнений (12):

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c}{c_0}.$$

Все последующие константы могут быть выражены через перву константу

$$k_i = k_1 a_i. \qquad (1$$

Заменяя в уравнениях (12) величины $k_i$ соответствующими значениям по уравнению (13), находим

$$\begin{aligned}
c_0 &= ce^{-k_1 t}, \\
c_1 &= c\left[\frac{1}{(a_2-1)} e^{-k_1 t} + \frac{1}{(1-a_2)} e^{-a_2 k_1 t}\right], \\
c_2 &= c\left[\frac{a_2}{(a_2-1)(a_3-1)} e^{-k_1 t} + \frac{a_2}{(1-a_2)(a_3-a_2)} e^{-a_2 k_1 t} + \right. \qquad (1 \\
&\quad \left. + \frac{a_2}{(1-a_3)(a_2-a_3)} e^{-a_3 k_1 t}\right], \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
c_{m-1} &= c\left[\frac{a_2 a_3 \cdots a_{m-1}}{(a_2-1)(a_3-1)\cdots(a_m-1)} e^{-k_1 t} + \right. \\
&\quad + \frac{a_2 a_3 a_4 \ldots a_{m-1}}{(1-a_2)(a_3-a_2)(a_4-a_2)\cdots(a_m-a_2)} e^{-a_2 k_1 t} + \cdots \\
&\quad \left. \cdots + \frac{a_2 a_3 a_4 \cdots a_{m-1}}{(1-a_m)(a_2-a_m)(a_3-a_m)\cdots(a_{m-1}-a_m)} e^{-a_m k_1 t}\right], \\
c_m &= x_m.
\end{aligned}$$

Как видно по уравнениям (14), они могут быть использованы толь в том случае, когда в системе не имеется равных скоростных постоян ных. Однако не представляет больших трудностей решить задачу и пр равенстве между собой двух или нескольких скоростных постоянных.

В связи с этим рассмотрим частный случай, когда все скоростны постоянные равны между собой $k_1 = k_2 = k_3 = \cdots = k_m$. В этом случа уравнения (9) принимают вид

$$\begin{aligned}
px_1 &= k(c - x_1), \\
px_2 &= k(x_1 - x_2), \\
px_3 &= k(x_2 - x_3), \qquad (15 \\
&\cdots\cdots\cdots \\
px_m &= k(x_{m-1} - x_m).
\end{aligned}$$

Решая последовательно эти уравнения, получаем

$$
\begin{aligned}
x_1 &= \frac{kc}{p+k}, \\
x_2 &= \frac{k^2c}{(p+k)^2}, \\
x_3 &= \frac{k^3c}{(p+k)^3}, \\
&\dots\dots\dots \\
x_m &= \frac{k^mc}{(p+k)^m}.
\end{aligned}
\tag{16}
$$

ользуясь формулами перехода от преобразованных функций к исходным, удем иметь

$$
\begin{aligned}
x_1 &= c(1-e^{-kt}) \\
x_2 &= c(1-e^{-kt}-kte^{-kt}) \\
x_2 &= c\left(1-e^{-kt}-\frac{kt}{1}e^{-kt}-\frac{k^2t^2}{1\cdot 2}e^{-kt}\right) \\
&\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\
x_m &= c\left(1-e^{-kt}-\frac{kt}{1!}e^{-kt}-\frac{k^2t^2}{2!}e^{-kt}-\dots-\frac{k^{m-1}t^{m-1}}{(m-1)!}e^{-kt}\right).
\end{aligned}
\tag{17}
$$

Уравнения состава системы, исходя из равенства (1—5), принимают ид:

$$
\begin{aligned}
c_0 &= ce^{-kt}, \\
c_1 &= ckte^{-kt}, \\
c_2 &= c\frac{(kt)^2}{2!}e^{-kt}, \\
c_3 &= c\frac{(kt)^3}{3!}e^{-kt}, \\
&\dots\dots\dots\dots \\
c_{m-1} &= c\frac{(kt)^{m-1}}{(m-1)!}e^{-kt}, \\
c_m &= x_m.
\end{aligned}
\tag{18}
$$

Полученные формулы могут быть использованы для решения двух новных задач: 1) по заданным константам скорости реакции определить став продуктов и 2) по найденному опытным путем составу продуктов следовательной реакции определить константы скорости.

Решение первой задачи не представляет каких-либо трудностей. Что сается второй задачи, то решение ее возможно методом последовательго подбора величин $a_i$.

При изучении последовательной реакции имеется возможность опреелить экспериментальным путем состав системы $c_i$ к моменту времеі $t$. Из уравнений (14) по известным значениям $c_i$ представляется возжность определить соотношение между скоростными постоянными, а едовательно, и соотношения между абсолютными константами скороі образования продуктов последовательной реакции. В самом деле, из рвого уравнения системы (14) следует, что

$$k_1t = \ln\frac{c}{c_0}.$$

Заменяя в уравнениях (14) $k_1t$ на $\ln \frac{c}{c_0}$ и подставляя вместо $c_0$ и $c_1$ соответствующие значения молярных концентраций, полученные из опыта при каком-либо молярном соотношении $n$, можно определить постоянную $a_2$. При известном значении $a_2$ и $c_2$, по второму уравнению системы (14), может быть определена постоянная $a_3$ и т. д.

Однако ввиду того, что постоянные $a_2$, $a_3$, $a_4$, $a_m$ входят в степень, решение уравнений относительно этих постоянных громоздко и сложно. Поэтому практически задача решается проще путем последовательного подбора постоянных. Вначале подбирается значение $a_2$, при котором второе уравнение системы (14), после подстановки известных $c_0$ и $c_1$, превращается в тождество, затем таким же путем подбирается $a_3$ по известным $c_0$, $c_2$ и $a_2$ и т. д.

Замена $k_1t$ в уравнениях (14) на $\ln \frac{c}{c_0}$ показывает, что в случае последовательной реакции состав системы не зависит от времени $t$, а определяется отношением начальной концентрации участвующего в последовательной реакции компонента к концентрации его в конце процесса.

В связи с указанным практически важно иметь представление о зависимости состава системы от молярного соотношения реагирующих компонентов. Такая зависимость может быть легко установлена, исходя из уравнений (14), по заданным значениям $k_1t$.

По составу же системы устанавливается молярное соотношение реагирующих компонентов в системе

$$\frac{1c_1 + 2c_2 + 3c_3 + \ldots + mc_m}{c} = n, \qquad (19)$$

где $n$ — молярное соотношение, указывающее, сколько молей алкилирующего компонента израсходовано на один моль первоначально взятого компонента на алкилирование.

Замещение атомов водорода в ароматическом ядре любым заместителем, очевидно, можно рассматривать как последовательную реакцию. В связи с этим уравнения (14) могут быть использованы для выявления соотношения констант скорости замещения водородов в ароматическом ядре также любым заместителем.

## ВЫВОДЫ

1. Дается общее решение операционным методом дифференциальных уравнений скорости последовательной реакции $m$ ступеней при равенстве и неравенстве констант скорости образования продуктов в каждой ступени.

2. Показан метод, с помощью которого, используя уравнения состава продуктов последовательной реакции и экспериментальные данные, можно установить соотношение констант скорости образования отдельных продуктов реакции, а также установить состав системы в зависимости от молярного соотношения реагирующих компонентов.

Академия наук СССР
Уральский филиал
Свердловск

Поступила
9.VII.1956

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Раковский, Phys. Chem., 57, 321, 1906.
2. Б. В. Ерофеев. Журн. физ. химии, 6, 721, 1950.
3. H. Chement, J. Sovard, C. r. 206, 610, 1938.
4. H. Chement, J. Sovard, Ann. de Chimie, 13, 245, 1940.
5. W. Alfred Fransis a. E. Emmet, Reid. Ind. Eng. Chem., 38, 1195, 1946.

## THE LAWS OF SUBSTITUTION OF HYDROGEN ATOMS IN THE BENZENE NUCLEUS BY ALKYL GROUPS

*V. G. Plusinin* and *N. M. Rodigin*

*(Sverdlovsk)*

Summary

By means of the operational method a general solution is given of the differential ıations for the rates of a reaction sequence of $m$ stages in case of equality and inequal-y of the rate constants of product formation in each stage.

A method has been described with the aid of which, using the equation for the compo-ion of the products of the reaction sequence and experimental data, one may establish ratio of the rate constants for the formation of individual product and also determine composition of the system in relation to the molar ratio of the reactants.

# О ПРИРОДЕ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КОМПЛЕКСНЫХ РОДАНИДАХ МЕТАЛЛОВ

*З. В. Звонкова*

Вопрос о строении иона родана многократно обсуждался в литературе. Из двух возможных структурных формул

$$S^- - C \equiv N \quad (I)$$

и

$$S = C = N^- \quad (II)$$

на основании измерения раман-спектров Лангзет, Нильсен и Соренсен [1] приняли структуру типа I. Линнет и Томпсон [2], так же как и Губо и Готт [3], из рассмотрения силовых констант заключили о наличии мезомерии между основными формами. Из величин силовых констант $f_{CS} = 5{,}0$ и $f_{CN} = 15{,}3$ *м·дин/Å* Зибертом [4] вычислена степень связи $N_{CS} = 1{,}4$ и $N_{CN} = 2{,}6$. Однако при сравнении с $Hal-C \equiv N$, где степень связи $C-Hal$ равна 1,3 видно, что мезомерия отсутствует, и по мнению Дюшесне [5] имеется гибридизация формы I. Кроме того, получено для иона циана $CN^-$ с тройной связью понижение степени связи до 2,8 и, следовательно, влияние отрицательного заряда ослабляет тройную связь.

Исходя из данных по интенсивности раман-линий для иона $SCN^-$ была принята структура типа I [1]. В молекуле общей формулы $X-Y \equiv Z$, с одинарной и тройной связями, например ClCN, высшее валентное колебание $\nu_3$ интенсивнее, чем низшее $\nu_1$. Для молекул $X=Y=Z$ с двойными связями соотношение изменяется и $\nu_1$ становится интенсивнее, чем $\nu_3$ (например, $S=C=O$). В $SCN^-$ соотношение интенсивностей $\nu_1 : \nu_3 = 1 : 12$. Также из степени деполяризации раман-линий следует, что в ClCN оба валентных колебания сильно поляризованы. В SCO $\nu_1$ также сильно поляризовано, однако $\nu_3$ почти деполяризовано. Для $SCN^-$ наблюдается низкая степень деполяризации, как и в ClCN (табл. 1).

Таблица 1

**Степень деполяризации ρ раман-линий**

| | $\rho(\nu_1)$ | $\rho(\nu_3)$ |
|---|---|---|
| $S=C=O$ | 0,10 | 0,77 |
| $Cl-C\equiv N$ | 0,20 | 0,24 |
| $S^- - C\equiv N$ | 0,08 | 0,37 |

Таблица 2

**Константа деформации линейных молекул XYZ в $10^5$ *дин/см***

| $X-Y\equiv Z$ | $d$ | $X=Y=Z$ | $d$ |
|---|---|---|---|
| $H-C\equiv N$ | 0,21 | $O=C=O$ | 0,57 |
| $CH_3-C\equiv CH$ | 0,13 | $O=N^+=O$ | 0,42 |
| $CH_3-C\equiv N$ | 0,11 | $N=N=N^-$ | 0,56 |
| $Cl-C\equiv N$ | 0,20 | $S=C=O$ | 0,36 |
| $S^- - C\equiv N$ | 0,20 | $N=N=O$ | 0,49 |

Константа деформации $d$ в молекулах $X = Y = Z$ с двойными связями существенно больше, чем в молекулах $X-Y \equiv Z$. Для $SCN^-$ имеется низкая константа деформации, как у молекул $X-Y\equiv Z$ (табл. 2).

В противоположность этому Фойгт [6] из измерений эффекта Фарадея заключил, что ион родана построен по изородановой форме II, так как величины магнитного вращения для анионов в NaNCS, KNCS, $NH_4NCS$ и $Ba(NCS)_2$ в водных растворах соответствуют величине, полученной для изородановой кислоты $H-N=C=S$.

Приведенный литературный обзор обсуждается в недавно опублико-
ой работе Линхарда, Зиберта и Вейгеля [7] по изучению спектров
ощения водных растворов солей с комплексными ионами $[M(NH_3)_5X]$,
Cr, Co и X = $NO_2$, SCN, $N_3$. Этими авторами в результате исследо-
ся инфракрасных и ультрафиолетовых абсорбционных спектров при-
л структурные формулы $[Cr—S—C\equiv N]^{2+}$ и $[Co—N = C = S]^{2+}$.
бокий минимум на кривой абсорбции Co-комплекса соответствует
имуму на кривой для Cr — комплекса. Напротив, кривые для [Cr —
]$^{2+}$ и KSCN параллельны. Из сходства спектров было сделано заклю-
е, что строение роданогруппы — S — C ≡ N и иона $S^-$ —C ≡ N
ъ близкое.

Действительно, в кристаллохимии роданидов металлов [8] было ус-
влено, что в комплексном соединении $K_2Co(NCS)_4$ существуют связи
-N и в $K_3Cr(SCN)_6$ имеются связи Cr—S. Межатомные расстояния
ы в $K_3Cr(SCN)_6.4H_2O$ Cr—S 2,45 Å и в $K_4Ni(SCN)_6.4H_2O$ Ni—S
Å Однако теоретические выводы о химическом строении иона рода-
ковалентной группы родана по спектральным данным являются не-
зильными и полученный рядом авторов экспериментальный материал
дует объяснить иначе. В обсуждаемых ими структурных формулах
-C≡N и —S—C≡N имеются одинарные связи S—C и тройные связи
N.

Непосредственные рентгенографические измерения межатомных рас-
ний в ионе родана $SCN^-$ показали, что длины связей равны S—C 1,58±
01 Å и C—N 1,24±0,01 Å [9]. Радиоспектроскопические измерения
атомных расстояний в $CH_3SCN$ [10] привели к близким значениям
C 1,61 Å и C—N 1,21 Å и для молекулы HNCS [11] N—C 1,2158 и C—S
09 Å. Для сравнения приводятся величины межатомных расстояний,
нятых для одинарных, двойных и тройных связей.

C 1,81; C — N 1,47; S = C 1,61; C = N 1,27; S ≡ C 1,47; C ≡ N 1,15 Å.

Следовательно, экспериментально найденное расстояние S—C на
Å короче, чем рассчитанное для одинарной связи (для $sp^3$ гибридиза-
атома углерода) и близко подходит к расстоянию для двойной связи.
периментальное значение расстояний в молекуле SCO по радиоспектро-
ическим данным S—C 1,5584 Å и C—O 1,1637 Å [12]. Это также ука-
ает, что отнесение иона родана к типу X—Y≡Z и S = C = O к типу
= Y = Z является неправильным, так как расстояния S—C почти
ные в обеих группах. Максимальный эффект изменения длины связи
C установлен в роданогруппе. Близость межатомных расстояний в
е и ковалентной группе родана объясняется по кристаллохимической
рии [13] существенным изменением валентного состояния атома серы
= C = $N^-$ и $—S^{+\delta_1} = C = N^{-\delta_2}$.

Взаимное влияние атомов серы и азота проявилось в перераспреде-
ии электронной плотности из-за значительного различия в электроот-
дательностях атомов серы и азота. Подтверждение возможности суще-
ования в структурах положительно заряженной трехвалентной серы
о найдено, например, в структуре $N_4S_4$ [14], где по сравнению с моле-
ой реальгара $AS_4S_4$ вместо изоморфного замещения атомов мышьяка
атомы азота в молекуле $N_4S_4$ атом азота занимает положение атома
ы, тогда как атом серы занимает положение атома мышьяка.

Подобное распределение зарядов $S^{+\delta_1}$ и $N^{-\delta_2}$ в структуре должно отра-
ться также на физико-химических свойствах роданистых соединений.
и исследовании кристаллических структур была установлена сильная
ородная связь в роданистом аммонии N—H...N, обусловленная на-
кдением избыточного отрицательного заряда на атоме азота иона ро-
на S = C = $N^-$, так как нитрильная группа — C ≡ N образует слабые
ородные связи. В структурах с ионным характером связей $Ba(NCS)_2 \cdot$
$H_2O$ и $K_2Co(NCS)_4$ по межатомным расстояниям установлено наиболь-

шее электростатическое взаимодействие иона металла с атомом азо чем атомом серы иона родана. Непосредственные измерения электронн плотности кристаллов также соответствуют избыточной электронной пл ности атома азота по сравнению с атомом серы [15]. При помощи рефрак метрического метода [16] установлен факт чрезвычайной силы водоро ной связи NH...N в роданистом аммонии, что вытекает из строения ио с отрицательным зарядом на атоме азота.

Существует сложная форма зависимости между строением и физи химическими свойствами. Принятые структурные формулы $S = C =$ и $- S^{+\delta_1} = C = N^{-\delta_2}$ объясняют сходство в абсорбционных спектрах д иона и роданогруппы, полученное по данным Линхарда, Заберта и Ве геля. Причем, конечно, некоторые тонкие эффекты строения не отраж ются химическими формулами и требуют дополнительного структу ного рассмотрения. Некоторая аналогия в данных по раман-спектра полученным [1] для $SCN^-$ и ClCN, обусловлена тем, что в ClCN, по данн радиоспектроскопии [17], также фактически нет одинарной связи Cl— так как расстояния равны Cl—C 1,629 Å и C—N 1,163 Å по сравнению расстоянием Cl—C, равным 1,78 Å для одинарной связи в $CH_3Cl$. Поэто при установлении характера химической связи необходимо, наряду с п перераспределением зарядов атомов, учитывать и дополнительное π-вз имодействие за счет свободной пары электронов атомов. При этом расчеты межатомных расстояний следует вводить поправку на $s-p$ гибр дизацию связей атома углерода, ибо расстояния в $CH_3CN$ [18] равны C— 1,460 Å и C—N 1,158 Å (вместо C—C 1,54 Å для $sp^3$ гибридизации ато углерода).

Кристаллохимический анализ показывает, что по мере увеличени степени π-взаимодействия в связи S = C увеличивается π-взаимодейств свободной пары электронов атома азота с атомом углерода. Поэтому ра стояние C = N в ковалентной изороданогруппе —N = C = S меньш чем расстояние для изолированной двойной связи.

При детальном учете характера распределения электронной плотн сти в атомах можно проводить анализ зависимости физико-химически свойств от природы химической связи. Для проявления водородной св зи и электрических свойств, которые основаны на дипольном взаимоде ствии, существенно учитывать именно перераспределение электронно плотности между атомом серы и атомом азота роданогруппы с избыточно электронной плотностью на атоме азота. В определении величины ко станты деформации значительную роль играет π-взаимодействие, так ка величина валентных углов зависит от количественного соотношения ме ду σ- и π-связями в молекулах.

## ВЫВОДЫ

Кристаллохимичский анализ природы химической связи в комплексны роданистых соединениях позволил установить распределение электронно плотности в ионе $S = C = N^-$ и ковалентной группе $- S^{+\delta_1} = C = N^{-}$

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
11.VII.1956

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. Langseth, J. R. Nielson, J. U. Sörensen, Zs. phys. Chem. Ab B27, 100, 1934.
2. J. W. Linnett, H. W. Thompson, Journ. chem. Soc., London, 139 1937.
3. J. Goubeau, O. Gott, Ber. dtsch. chem. Ges., 73, 127, 1940.
4. H. Siebert, Zs. anorg. allg. Chem., 273, 170, 1953.
5. J. Duchesne, Acad. roy. Belgique Cl. Sci. Mem., 26, Heft 7, 1952.
6. D. Voigt, Compt. rend., 225, 1151, 1947.
7. M. Linhard, H. Siebert, M. Weigel, Zs. anorg. u. allgem. Chem 278, 287, 1955.

Г. С. Жданов и З. В. Звонкова, Успехи химии, 1, 1, 1953.
З. В. Звонкова и Г. С. Жданов, Журн. физ. химии, 23, 1495, 1949.
B. L. Crowford, D. E. Mann, Rev. Phys. Chem., 1, 151, 1950.
G. C. Dousmanis, T. M. Sanders, C. H. Townes, H. J. Zeiger, Journ. chem. Phys., 21, 1416, 1953.
T. Wentink, W. S. Koski, V. W. Cohen, Phys. Rev., 81, 948, 1951.
Г. С. Жданов и З. В. Звонкова, Первое всесоюзное совещание по кристаллохимии АН СССР, 1954 г., стр. 57.
К. Н. Тобелко, З. В. Звонкова и Г. С. Жданов, ДАН, 96, 749, 1954.
Г. С. Жданов и З. В. Звонкова, Журн. эксп. теор. физики, 22, 356, 1952.
С. С. Бацанов, Успехи химии, 24, 688, 1955.
C. H. Townes, A. N. Holden, F. R. Merritt, Phys. Rev., 74, 1113, 1948.
M. Kessler, H. Ring, R. Trambarulo, N. Gordy, Phys. Rev., 79, 54, 1950.

---

## ON THE NATURE OF THE CHEMICAL BOND IN THIOCYANATE COMPLEXES OF METALS

*Z. V. Zvonkova*

*(Moscow)*

Summary

A crystallo-chemical analysis of the nature of the chemical bond in thiocyanate complexes permitted the establishment of the electron density in the $S=C=N^-$ ion and in covalent $-S^{+\delta_1}=C=N^{-\delta_2}$ group.

---

# КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ АЛЮМОСИЛИКАТОВ, ОБРАБОТАННЫХ ЩЕЛОЧЬЮ. II

*Т. В. Антипина и О. В. Исаев*

Ранее было показано [1], что при обработке щелочью как промышленного, так и синтетического алюмосиликатных катализаторов резко снижается выход этилена при реакции дегидратации этилового спирта, в то время как степень превращения эфира изменяется незначительно. Представляло интерес провести изучение влияния обработки щелочью на каталитическую активность большего числа катализаторов. Предполагалось, что изучение кинетики дегидратации спирта на ряде катализаторов, отличающихся содержанием щелочи и окиси алюминия, даст возможность выяснить роль OH- и ONa-групп на поверхности катализаторов в реакции дегидратации этилового спирта.

В качестве исходных объектов использовались промышленные алюмосиликатный катализатор и черенковая окись алюминия, а также синтетический алюмосиликатный катализатор, полученный совместным смешением гелей и содержащий 16% окиси алюминия,—количество, близкое к процентному содержанию последней в промышленном образце.

Обработка исходных образцов растворами щелочи проводилась, как описано ранее [1]. Некоторые образцы промывались дестиллированной водой для того, чтобы уменьшить количество адсорбированной щелочи, которая обычно остается на поверхности после высушивания катализатора. Однако опыты показали, что во всех случаях количество щелочи в «промывных» водах крайне мало по сравнению с основной массой щелочи, остающейся после обработки.

Изучение каталитической активности проводилось по реакции дегидратации этилового спирта в установке проточного типа. Конденсат анализировался на содержание спирта и эфира по методике, описанной в [2], которая была усовершенствована. При анализе конденсата на спирт и при проведении глухого опыта был использован внутренний индикатор—водный 1%-ный раствор дифениламиносульфоната натрия, который добавлялся в количестве 1—2 капель. В исследуемый раствор предварительно вводилось 2 *мл* 85%-ной фосфорной кислоты. Так как индикатор дает размытый переход окраски в сильно кислой среде, то его не удалось применить при анализе на эфир. При проведении анализа на эфир в качестве внутреннего индикатора был применен водный 1%-ный раствор красной кровяной соли, который добавлялся после некоторого разбавления раствора водой в количестве 5—8 капель к концу титрования. Переход окраски из голубой в светло-зеленую очень четкий и происходит от 1 капли избытка 0,1 *N* раствора бихромата калия. Фосфорная кислота в этом случае мешает проведению анализа и в раствор не добавляется. Применение внутренних индикаторов позволило значительно сократить время анализа и повысить его точность. Многочисленными опытами было показано, что переход окраски индикаторов, в пределах ошибок опыта, происходит в одной и той же точке.

В результате обработки щелочью было получено 14 образцов, характеристики которых приводятся в табл. 1.

Исследование кинетики дегидратации этилового спирта проводилось при температуре 400° С при изменении объемных скоростей $v_0$ от 0,013 до 0,23 *моль/час см*³.

Кинетические кривые разложения этилового спирта на образцах, полученных на основе промышленного катализатора «Гудри», представлены на рис. 1—4. Как видно из приводимых рисунков, выход этилена резко падает с увеличением количества щелочи на поверхности катализатора. Полученные данные находятся в соответствии с результатами, полученными ранее [1].

Выход этилена для Г-II составил 72%, а для Г-III, Г-IV и Г-V полностью подавлен.

Таблица 1

| Исходный образец | Новое название | N, NaOH | Количество оставшейся NaOH, г/катал. | Примечание |
|---|---|---|---|---|
| «Гудри» | Г-II | 0,1073 | 0,011 | |
| » | Г-V | 0,475 | 0,107 | |
| » | Г-III | 0,475 | 0,123 | |
| » | Г-IV | 0,475 | 0,177 | |
| » | Г-VIII | 0,016 | 0,004 | Два раза промыт с определением щелочи в промывной воде |
| Г-IV | Г-IVa | — | 0,155 | Промыт $H_2O$ |
| Г-VIII | Г-VIIIa | — | 0,004 | То же |
| 16/84 | АС-VIa | 0,098 | 0,0186 | » » |
| 16/84 | АС-IV | 0,1073 | 0,078 | |
| $SiO_2$ | С-I | 0,1067 | 0,042 | |
| $SiO_2$ | С-II | 0,1067 | 0,052 | |
| Черенковая $Al_2O_3$ | К-II | 0,1073 | 0,033 | |
| То же | К-III | 0,098 | 0,01 | Промыт $H_2O$ |
| » | К-IV | 0,500 | 0,062 | |

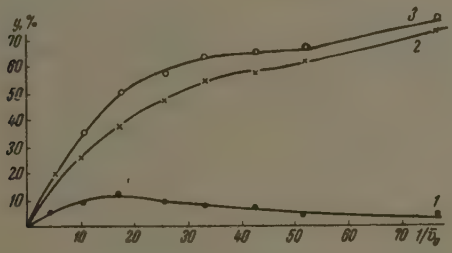



Рис. 1. Дегидратация спирта на Г-II при 400° С. *1*—превращение спирта в эфир; *2*—превращение спирта в этилен; *3* — общая степень превращения

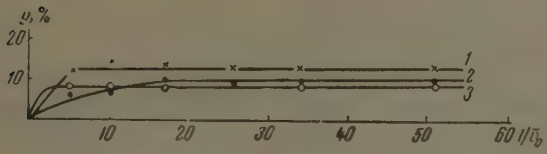



Рис. 2. Дегидратация спирта на Г-III. *1*— $y_{эф}$ при 350° С; *2* — $y_{эф}$ при 400° С; *3* — $y_{эф}$ при 450°

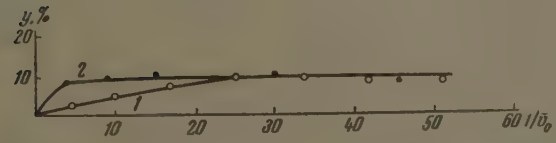



Рис. 3. Дегидратация спирта на Г-IV и Г-IVa при 400° С; *1* — $y_{эф}$ на Г-IV; *2* — $y_{эф}$ на Г-IVa

Максимальный выход эфира на всех катализаторах, полученных основе «Гудри», составляет 10% и не зависит от количества щелочи, адсо бированной на поверхности катализатора.

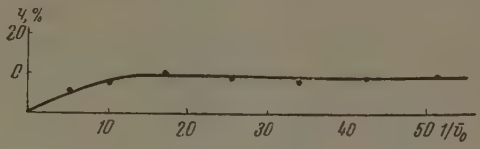



Рис. 4. Дегидратация спирта на Г-V при 400° С

Другая серия опытов была проведена на нескольких образцах, получе ных из синтетического алюмосиликатного катализатора, обработанного щелочью. Представляло интерес име образец с таким же содержани окиси алюминия, как в промы ленном, но полученный в лабор торных условиях. Поэтому в кач стве исходного образца был вз алюмосиликатный катализатор 16% окиси алюминия. В резул тате получен образец АС-VIа с с держанием 0,0186 *г* NaOH/*г* ка лизатора. Кинетические крив дегидратации этилового спир представлены на рис. 5. При р смотрении приводимых кривы а также данных, полученных ран [1] на исходном катализаторе 16 $Al_2O_3$ и 84% $SiO_2$ исходном, АС-I и АС-IV (табл. 3), можно отмети следующее: если на исходном к тализаторе 16/84 выход этиле составляет 83%, то для АС-VIа 70%, а для АС-IV и АС-III—35,3 и 34,4% сооотвествснно, т. е. вых этилена зависит от количества оставшейся щелочи на катализаторе. Ес максимум на эфирной кривой отчетливо проявляется на исходн алюмосиликате, то по мере увеличения содержания щелочи максимум для эфира размывается и тем больше, чем больше содержится щелочи в образце, причем максимальный выход эфира на всех рассматриваемых образцах составляет около 20%.

Таблица 2

**Влияние обработки щелочью на каталитическую активность промышленного алюмосиликатного катализатора «Гудри»**

| Исходный образец | Колич. адсорб. NaOH, *г/г катал.* | Макс. $v_{эт}$ | Макс. $v_{эф.}$ |
|---|---|---|---|
| «Гудри»* | | 83,0 | 9 |
| Г-VIII | 0,004 | 75,5 | 9 |
| Г-II | 0,011 | 72,5 | 13 |
| Г-VIII* | 0,125 | 6,0 | 11 |
| Г-III | 0,123 | Нет | 10 |
| Г-IV | 0,177 | » | 10 |
| Г-IVа | 0,155 | » | 11 |
| Г-V | 0,107 | » | 10 |

* См. работу [1].

Для выяснения влияния обработки щелочью на составные части алюмосиликатных катализаторов был приготовлен ряд образцов на основе окиси алюминия и силикагеля. Результаты по изучению кинетики разложения этилового спирта на образцах К-II, К-IV, К-III, для которых в качестве исходного образца испо зовалась черенковая $Al_2O_3$, приводятся на рис. 6, 7 и 8.

Таблица 3

**Влияние обработки щелочью на ка литическую активность синтетическ алюмосиликатного катализатора с 1 окиси алюминия**

| Исходный образец | *г* NaOH/ *г катал.* | Макс. $v_{эт}$ | Макс. |
|---|---|---|---|
| 16/84* | — | 83,0 | 20 |
| АС-VIа | 0,0186 | 70,0 | 16 |
| АС-IV* | 0,078 | 35,5 | 22 |
| АС-III* | 0,066 | 34,5 | 26 |

* См. работу [1].

Как видно из рисунков, выход этилена значительно уменьшается

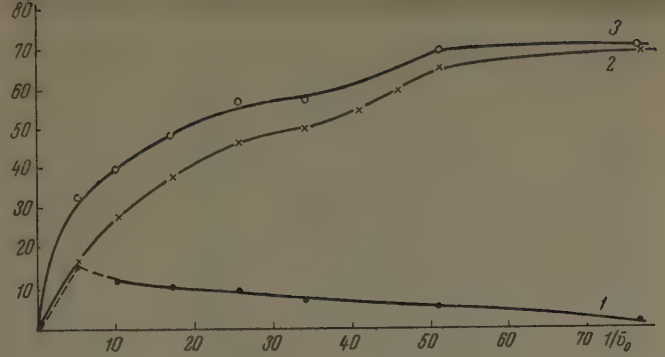



Рис. 5. Дегидратация спирта на АС-VIа при 400° С. *1*—превращение спирта в эфир; *2* — превращение спирта в этилен; *3* — общая степень превращения

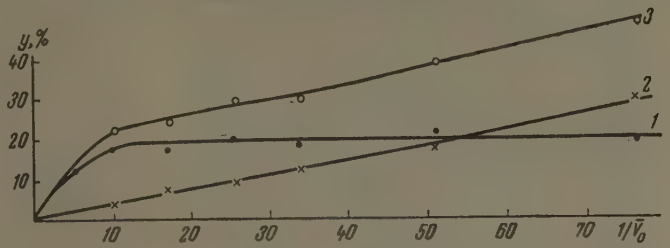



Рис. 6. Дегидратация спирта на К-II при 400° С. *1* — превращение спирта в эфир; *2* — превращение спирта в этилен; *3* — общая степень превращения

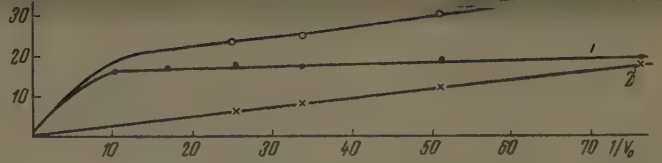



Рис. 7. Дегидратация спирта на К-IV при 400° С. *1* — превращение спирта в эфир; *2* — превращение спирта в этилен; *3* — общая степень превращения

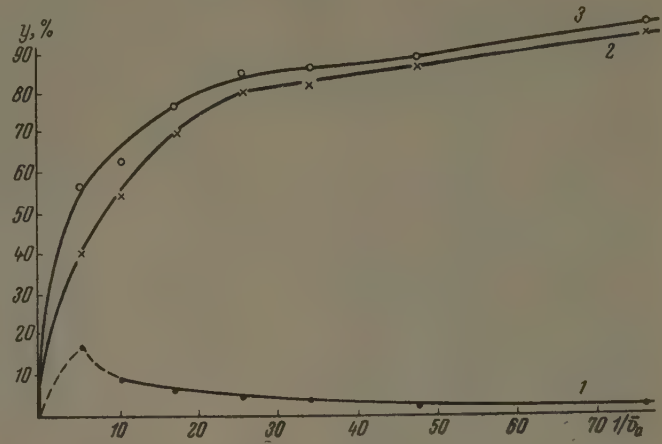



Рис. 8. Дегидратация спирта на К-III при 400° С. *1* — превращение спирта в эфир; *2* — превращение спирта в этилен; *3* — общая степень превращения

ростом количества оставшейся щелочи в катализаторе. Если на исход $Al_2O_3$ [3] максимальный выход этилена составляет 83,5%, то в тех условиях опыта для К-II он равен 29, а для К-IV — 17,5, табл. Максимальный же выход эфира как на исходном, так и на К-I К-IV практически одинаковый и ставляет 20%; далее, как и преж отчетливый максимум наблюдает для исходного образца и размыва ся по мере увеличения количества сорбированной на катализаторе щелочи.

Таблица 4

**Влияние обработки щелочью на каталитическую активность промышленной окиси алюминия и силикагеля**

| Исходный образец | г NaOH / г катал. | Макс. $v_{эт}$ | Макс. $v_{эф}$ |
|---|---|---|---|
| Черенковая $Al_2O_3$* | — | 83,5 | 21 |
| К-III | 0,01 | 95,5 | 18 |
| К-II | 0,033 | 29,0 | 22 |
| К-IV | 0,062 | 17,5 | 20 |
| С-I | 0,042 | — | 11 |
| С-II | 0,052 | — | 11 |

* См. работу [4].

Опыты, проведенные на образ С-I и С-II (рис. 9), показали, что ликагель, обработанный щелоч ведет дегидратацию спирта до эфи причем выход эфира составляет 1 и не зависит от количества ост шейся щелочи на катализаторе.

Таким образом, проведенное следование по изучению дегидра ции этилового спирта на образц окиси алюминия, силикагеля и ал мосиликатных катализаторов, обр ботанных щелочью, показывает, общая каталитическая активность при обработке щелочью снижается. Д всех изученных образцов выход этилена зависит от степени заполнения верхности щелочью, в то время как максимальное количество эфира в ко денсате зависит только от первоначально взятого образца катализатор

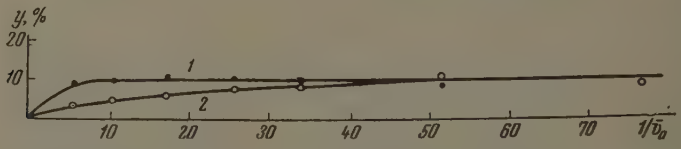



Рис. 9. Дегидратация спирта на С-I и С-II при 400° С. *1* — дегидратация спирта на С-I; *2* — дегидратация спирта на С-II

Скорость достижения максимального значения выхода эфира на кинетич ской кривой находится в некоторой зависимости от количества щелоч оставшейся на катализаторе: чем больше содержание щелочи, тем ме леннее достигается максимальное значение (рис. 3 и 9).

На основании полученных данных можно сделать вывод, что груп ONa, образующаяся на катализаторе при обработке его щелочью и св занная как с атомом алюминия, так и с атомом кремния, проводит реа цию дегидратации спирта до эфира, но не осуществляет превращени спирта в этилен.

Если бы превращение спирта в эфир вели бы лишь OH-группы, а ON группы не принимали бы участия в данной реакции, то степень превр щения спирта в эфир должна была бы падать с замещением OH-груп на ONa-группы при обработке катализатора щелочью, чего не набл дается на опыте.

Следует отметить, что для всех полученных образцов появление эфи ного максимума наблюдается только в тех случаях, когда образуют заметные количества этилена и отчетливость эфирного максимума во растает с ростом степени превращения спирта в этилен. Это безуслов указывает, что дегидратация этилового спирта на рассматриваемых о разцах сохраняет параллельно-последовательный механизм, установле

в работах К. В. Топчиевой и К. Юн-Пина [3], но наличие на поверхности групп— ONa влияет на стадию образования этилена, протекание которой возможно только на группах —OH, в то время как первые две стадии могут осуществляться как на группе—OH, так и на —ONa.

В связи с этим интересно было провести дегидратацию этилового спирта на образцах катализаторов, обработанных щелочью и после обработки промытых дестиллированной водой, с целью частичного восстановления —ONa-групп в —OH-группы.

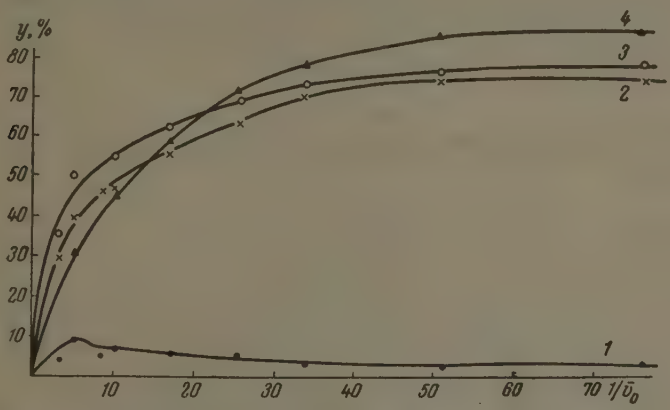



Рис. 10. Дегидратация спирта на Г-VIII и Г-VIIIa при 400° С. *1* — превращение спирта в эфир на Г-VIII; *2* — превращение щелочью спирта в этилен на Г-VIII; *3* — общая степень превращения спирта на Г-VIII; *4* — превращение спирта в этилен на Г-VIIIa

Опыт показал, что щелочь, адсорбированная на поверхности катализатора, незначительно отмывается водой. Результаты исследования кинетики дегидратации спирта на образцах катализаторов, отмытых водой, приводятся на рис. 8 и 10.

На рис. 8 и 10 представлены кинетические кривые дегидратации спирта на образцах К-III, Г-VIII и Г-VIIIa. Выход этилена на отмытом водой Г-VIIIa на 10% выше, чем на Г-VIII, и на 5% выше, чем на исходном «Пудри». Для К-III выход этилена на 12% выше, чем на исходном образце черенковой $Al_2O_3$. Следует заметить, что подобное увеличение активности даже по сравнению с исходным катализатором наблюдается лишь для образцов, обработанных слабым (не выше 0,1*N*) раствором щелочи. Если катализатор обработан более концентрированным раствором, то промывание водой не приводит к восстановлению активности образца, как, например, для АС-VIa и Г-IVa. Вероятно, в этом случае происходит более глубокое разрушение поверхности.

Для того чтобы выяснить влияние температуры на выход эфира, на образце Г-III была изучена кинетика при 350; 400° и 450°С. Как видно из рис. 2, выход несколько падает с повышением температуры.

Считаем своим приятным долгом выразить благодарность проф. К. В. Топчиевой за ценные указания и интерес к данной работе.

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что обработка алюмосиликатных катализаторов и окиси алюминия щелочью приводит к резкому снижению выхода этилена при дегидратации спирта, в то время как максимальный выход эфира в всех изученных образцах не зависит от количества адсорбированной щелочи, а зависит от первоначально взятого катализатора и температуры.

2. Обнаружено, что группа ONa, образующаяся на катализаторе пр обработке его щелочью и связанная как с атомом алюминия, так и с ат мом кремния, ведет дегидратацию спирта до эфира.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
11.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. В. Антипина и М. Д. Синицына, Вестн. МГУ, № 1, стр. 137, 195
2. К. В. Топчиева, К. Юн-Пин, Вестн. МГУ, № 12, 39, 1952.
3. К. В. Топчиева и К. Юн-Пин, Журн. физ. химии, 29, 1854, 1955.
4. Т. В. Антипина и М. Д. Синицына, Журн. физ. химии, 30 11, 247 1956.

---

## THE CATALYTIC ACTIVITY OF ALUMINIUM SILICATES TREATED WITH ALKALI

***T. V. Antipina*** **and** ***O. V. Isaev***

*(Moscow)*

Summary

The authors have investigated the catalytic activity of 14 catalyst specimens treat with alkali according to the ethyl alcohol dehydration reaction. They have found th the yield of ethylene drops sharply as a result of the treatment of aluminium silica catalysts and aluminium oxide with alkali. On the other hand, with none of the invest gated specimens does the maximum yield of ether depend on the amount of the adsorb alkali; it is influenced only by the original catalyst. The ONa group that forms on t alkali treated catalyst and is linked both with the aluminium atom and with silic atom (in the case of a pure silica gel), has been found to lead the dehydration of alcoh to ether.

---

# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКА В ЩЕЛИ И ЦИЛИНДРИЧЕСКОМ ОТВЕРСТИИ ПРИ ОДНОВРЕМЕННОЙ РАБОТЕ ВНЕШНЕЙ ПЛОСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ КАТОДА

*Л. И. Каданер*

Решение задачи о распределении потенциала и тока в щели или труб- представляет интерес для технологии гальванического осаждения ме- ллов, расчета работы пористых электродов, расчета коррозионных оцессов и т. д.

Попытка решения задачи о распределении тока в электролите в поре цилиндриче- кой формы для случая, когда электропроводность активной массы значительно пре- мшает электропроводность электролита, была сделана В. С. Даниэль-Беком [1]. При мводе основного уравнения он исходил из предположения, что сопротивление беско- ечно малого участка трубки $dr = dx/\chi_1\sigma_1$, где $dx$ — длина участка трубки, $\sigma$ — сече- ие трубки и $\chi$ — удельная электропроводность электролита. Указанное предполо- ение справедливо только для случая протекания тока в узкой трубке с непроводя- ими стенками и с известным приближением справедливо для сильно поляризованного лектрода.

Задача о распределении тока в пористом электроде рассматривается в работах С. Ксенжек и В. В. Стендера [2, 3]. Однако полученные расчетные формулы не свя- ны с геометрической характеристикой пор — их формой и размерами.

Задача о распределении тока в бесконечно длинной трубке была математически орректно решена А. Н. Фрумкиным [4]. Указанное решение было ограничено случаем, огда поляризация электрода настолько велика, что изменение потенциала в направ- ении оси трубки $\partial\varphi/\partial x \gg \partial\varphi/\partial r$ — изменения потенциала в радиальном направлении. ри этом пространственная задача упрощалась и сводилась к одномерной.

В настоящей работе приводится точное решение задачи о распределе- ии тока в щели при одновременной работе внешней поверхности для не- оляризующегося электрода и приближенное решение этой же задачи с четом поляризации. Рассмотрено также решение задачи для кругового илиндрического отверстия (т. е. для случая, когда существует осевая имметрия.

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКА В ЩЕЛИ И НА ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА (ДВУХМЕРНАЯ ЗАДАЧА)

Рассмотрим поле между электродами, изображенными на рис. 1 в лоскости $Z$. Проекции границ анода и катода в рассматриваемой плос- ости комплексного переменного изображаются соответственно линиями $_5A_2$ и $A_2A_3A_4A_6A_5$.

Отобразим верхнюю полуплоскость на многоугольник $A_1A_2A_3A_4$, редставляющий половину рассматриваемого многоугольника $A_5A_2A_3$, $_4A_6$. Выбираем соответствие так, чтобы три вершины $A_1, A_2$ и $A_4$ яви- ись соответственно образами точек $a_1 = 0$, $a_2 = 1$ и $a_4 = \infty$. Абсцисса очки $a_3 = a^2$, преобразующейся в точку $A_3$, удовлетворяющая нера- енству $1 < a^2 < \infty$, должна быть определена.

Углы при вершинах четырехугольника $\alpha_1 = \pi/2$, $\alpha_2 = 0$, $\alpha_3 = 3\pi/2$ и $_4 = 0$. Применив формулу Кристоффеля—Шварца, получим преобразую- ую функцию

$$Z = C\int_0^{W_1} \sqrt{\frac{W_1 - a^2}{W_1}}\,\frac{dW_1}{W_1 - 1}. \qquad (1)$$

Определим значения постоянных $C$ и $a$. Найдем приращение право и левой частей уравнения (1) при обходе точки $W_1 = a_2 = 1$ по бесконечно большой полуокружности. Этому обходу будет соответствоват переход в бесконечности с участка $A_1A$ на участок катода $A_4A_3$. При этом функция получит приращение $\Delta Z = H$. С другой стороны, находим это приращени из (1):

$$\Delta Z = \lim_{\rho\to\infty} C \int_{\smile} \sqrt{\frac{W_1 - a^2}{W_1}} \cdot \frac{dW_1}{W_1 - 1}, \qquad (2$$

где $\rho$ — радиус окружности, откуда

$$H = -jC\pi; \quad C = \frac{jH}{\pi}. \qquad (3$$

[Обходу точки $W_1 = a_2 = 1$ по полуокружности бесконечно малого радиуса будет соответствовать переход в бесконечности с анода $A_1A_2$ на участок катода $A_2A_3$. Функция при этом получает приращение $\Delta Z = jh$. Из формул (1) и (3) получим

$$\Delta Z = \lim_{\rho\to 0} \frac{jH}{\pi} \int_{\smile} \sqrt{\frac{W_1 - a^2}{W_1}} \frac{dW_1}{W_1 - 1} =$$

$$= H\sqrt{1 - a^2}, \qquad (4$$

$$jh = H\sqrt{1 - a^2};$$

$$a^2 = \frac{H^2 + h^2}{H^2}; \quad \sqrt{a^2 - 1} = \frac{h}{H}. \qquad (5)$$

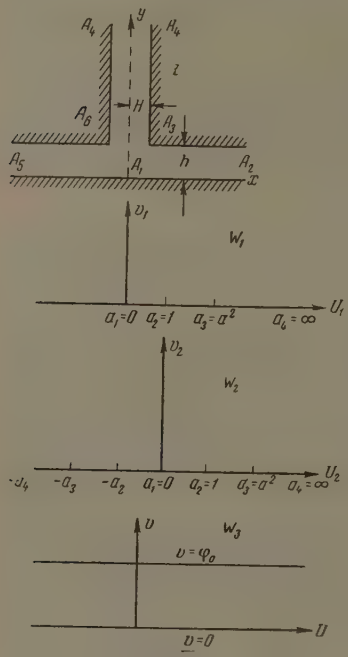



Рис. 1. Система электродов с плоской щелью

Введем замену переменной, положив $(W_1 - a^2)/W_1 = 1/\xi^2$. Откуда

$$W_1 = \frac{a^2\xi^2}{\xi^2 - 1}; \quad W_1 - 1 = \frac{(a^2 - 1)\xi^2 + 1}{\xi^2 - 1}; \quad dW_1 = -\frac{2a^2\xi}{(\xi^2 - 1)^2} d\xi.$$

Тогда пределы интегрирования $(0, W_1)$ соответственно переходят в $(0, \sqrt{W_1/(W_1 - a^2)})$, и интеграл (1) примет вид

$$Z = \frac{2jH}{\pi} \int_0^{\sqrt{W_1/(W_1 - a^2)}} \frac{a^2}{(1 - \xi^2)[(a^2 - 1)\xi^2 + 1]} d\xi. \qquad (6)$$

Очевидно,

$$a^2 = (a^2 - 1)(1 - \xi^2) + (a^2 - 1)\xi^2 + 1. \qquad (7)$$

После подстановки (7) в (6)

$$Z = \frac{2jH}{\pi} \int_0^{\sqrt{W_1/(W_1 - a^2)}} \left[\frac{a^2 - 1}{(a^2 - 1)\xi^2 + 1} + \frac{1}{1 - \xi^2}\right] d\xi; \qquad (8)$$

$$\int_0^{\sqrt{W_1/(W_1 - a^2)}} \frac{a^2 - 1}{(a^2 - 1)\xi^2 + 1} d\xi = \frac{h}{H} \operatorname{arctg} \frac{h}{H} \sqrt{\frac{W_1}{W_1 - a^2}}; \qquad (9)$$

$$\int_0^{\sqrt{W_1/(W_1 - a^2)}} \frac{d\xi}{1 - \xi^2} = \operatorname{arth} \sqrt{\frac{W_1}{W_1 - a^2}}. \qquad (10)$$

Поэтому

$$Z = \frac{2j}{\pi}\left(h \operatorname{arctg} \cdot \frac{h}{H} \sqrt{\frac{W_1}{W_1 - a^2}} + H \operatorname{arth} \sqrt{\frac{W_1}{W_1 - a^2}}\right). \tag{11}$$

Заменив в (11) $W_1 = W_2^2$, получим функцию, отображающую полуплоскость $W_2$ на всю область плоскости $Z$ [5]

$$Z = \frac{2j}{\pi}\left(h \operatorname{arctg} \frac{h}{H} \frac{W_2}{\sqrt{W_2^2 - a^2}} + H \operatorname{arth} \frac{W_2}{\sqrt{W_2^2 - a^2}}\right). \tag{12}$$

Далее преобразуем поле верхней полуплоскости $W_2$ в однородное поле плоскости $W = u + jv$ так, чтобы отрезки $a_2 a_4$ и $-a_4 - a_2$ ($1 \leqslant W_2 \leqslant \infty$; $-1 \geqslant W_2 \geqslant -\infty$) перешли в действительную ось плоскости $\operatorname{Im} W = 0$ и участок $-a_2 a_2$ ($-1 \leqslant W_2 \leqslant 1$) в прямую $\operatorname{Im} W = \varphi_0$. Указанное преобразование имеет вид:

$$W = \frac{\varphi_0}{\pi} \ln \frac{W_2 - 1}{W_2 + 1}. \tag{13}$$

Напряженность $E = |dW/dZ|$; следовательно,

$$\frac{1}{E} = \left|\frac{dZ}{dW}\right| = \left|\frac{dZ}{dW_1}\frac{dW_1}{dW_2}\frac{dW_2}{dW}\right| = \frac{H}{\varphi_0}\left|\sqrt{\frac{W_1 - a^2}{W_1}}\,\frac{2\sqrt{W_1}}{W_1 - 1}\,\frac{W_2 - 1}{W_2 + 1}\,\frac{(W_2 + 1)^2}{2}\right|; \tag{14}$$

$$E = \frac{\varphi_0}{H}\frac{1}{\left|\sqrt{W_2^2 - a^2}\right|}. \tag{15}$$

В бесконечности на поверхности катода, параллельной аноду, поле однородно, и, следовательно, напряженность будет равна

$$E_0 = \frac{\varphi_0}{h}. \tag{16}$$

Найдем связь между напряженностью $E$ и соответствующими точками катода.

1. На участке $A_3 A_2$ катода

$$Z = x + jh; \quad H \leqslant x < \infty; \quad 1 \leqslant W_2 \leqslant a; \quad \frac{\varphi_0}{h} \leqslant E < \infty;$$

$$\sqrt{W_2^2 - a^2} = j\frac{\varphi_0}{HE}; \quad a^2 - W_2^2 = \frac{\varphi_0^2}{H^2 E^2};$$

$$W_2 = \frac{\sqrt{E^2(H^2 + h^2) - \varphi_0^2}}{HE}. \tag{17}$$

Положим

$$\frac{W_2}{\sqrt{W_2^2 - a^2}} = -j\frac{\sqrt{E^2(H^2 + h^2) - \varphi_0^2}}{\varphi_0} = -jp. \tag{18}$$

Тогда (12) примет вид

$$x + jh = \frac{2j}{\pi}\left[h \operatorname{arctg}\left(-j \cdot \frac{h}{H} p\right) + H \operatorname{arth}(-jp)\right]. \tag{19}$$

Преобразуя (19), получим

$$x = \frac{h}{\pi} \ln \frac{\frac{h}{H} p + 1}{\frac{h}{H} p - 1} + \frac{2H}{\pi} \operatorname{arctg} p. \tag{20}$$

2. На участке $A_3A_4$ катода

$$Z = H + jy; \quad h \leqslant y < \infty; \quad a \leqslant W_2 < \infty; \quad 0 \leqslant E < \infty;$$

$$\sqrt{W_2^2 - a^2} = \frac{\varphi_0}{HE}.$$

Из (21а) и (5) получим

$$W_2^2 = \frac{\varphi_0^2}{H^2E^2} + \frac{H^2 + h^2}{H^2}; \quad W_2 = \frac{\sqrt{E^2(H^2 + h^2) + \varphi_0^2}}{HE}. \tag{21}$$

Положим

$$\frac{W_2}{\sqrt{W_2^2 - a^2}} = \frac{\sqrt{E^2(H^2 + h^2) + \varphi_0^2}}{\varphi_0} = q. \tag{22}$$

Тогда (12) примет вид:

$$H + jy = \frac{2j}{\pi}\left(h \operatorname{arctg} \frac{h}{H} q + H \operatorname{arth} q\right). \tag{23}$$

После преобразований получили значение $y$.

$$y = \frac{2h}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{h}{H} q + \frac{H}{\pi} \ln \frac{q+1}{q-1}. \tag{24}$$

Используя соотношение $\frac{1}{\rho} E = D$ и полученные формулы (20) и (24), определяем точки на катоде, соответствующие заданным плотностям тока, что позволяет построить графики распределения тока при заданном отношении $\frac{H}{h}$.

Далее определяем, при какой минимальной конечной длине участков $A_3A_2 = x_m$ и $A_3A_4 = y_m$ практически останется неизменным найденное нами распределение тока. Для этого найдем положение точки на участке $A_3A_2$, в которой напряженность поля отличается на 1% (или на 2—3% в зависимости от необходимой точности) от напряженности однородного поля $E_0$. Затем находим положение точки на участке $A_3A_4$, в которой напряженность поля составляет $\sim$1% от $E_0$. Координаты найденных точек и определят искомые конечные размеры катода.

Далее находим проводимость трубки электролита $dG_0$, опирающейся на участок $ds$ однородного поля

$$dG_0 = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{ds}{h}.$$

Определяем проводимость трубки электролита $dG_i$, опирающейся на такой же участок катода в любой другой точке

$$\frac{D_0 ds}{dG_0} = \frac{D_i ds}{dG_i}; \quad dG_i = dG_0 \frac{D_i}{D_0} = \frac{1}{\rho h} \frac{E_i}{E_0} ds.$$

Составляем эквивалентную схему, используя приближенный метод, описанный в нашей предыдущей работе, и находим скорректированные значения плотностей тока с учетом катодной поляризации [6].

Решение задачи о распределении тока с учетом поляризации можно выполнить, используя метод расчета электростатического поля в трансформаторах, предложенный Лабусом [7] и развитый Г. С. Аронзоном [8]. С этой целью находим распределение тока на катоде $A_5A_6A_4A_3A_2$ по формулам (20) и (24). Далее по данным кривой зависимости потенциала от плотности тока находим распределение потенциала на катоде. Полученную кривую изменения потенциала аппроксимируем прямой линией. В результате получаем линейную зависимость потенциала от длины катода. Начиная с некоторого расстояния от точек $A_6$ и $A_3$ в области ма-

ых плотностей тока, потенциал катода будет практически постоянным. спользуя отображение заданного контура на верхнюю полуплоскость, аходим указанные расстояния и затем определяем потенциал в любой очке при помощи интеграла Пуассона

$$V(x, y) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{U(t) y}{(t-x)^2 + y^2} dt,$$

де $U(x, y)$ — значения потенциала в точках верхней полуплоскости. $U(t)$ — значения потенциала на действительной оси.

На рис. 2 приведены кривые распределения плотностей тока в щели, рассчитанных во формуле (24) при различных значениях параметра $H/h$. При этом плотность тока в области однородного поля $D_{x=\infty, y=h}$ (плотность тока на катоде в бесконечности) была принята равной единице. Из приведенных кривых видно, что изменение параметра $H/h$ сказывается все в меньшей степени на распределении тока между щелью и внешней поверхностью электрода по мере увеличения межэлектродного расстояния.

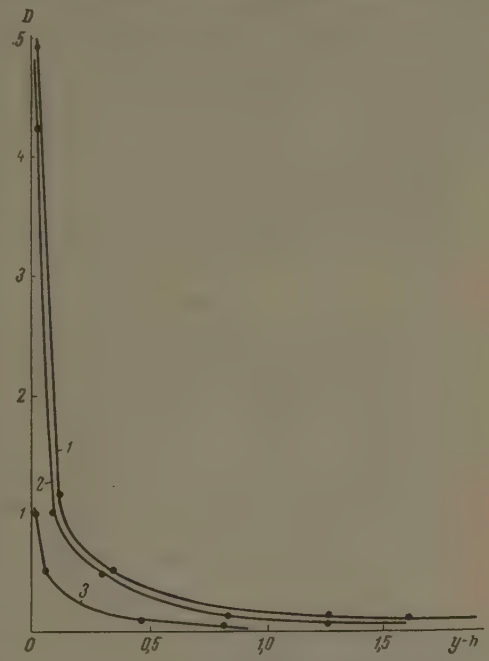



Рис. 2. 1—$H/h$=0,1; 2—$H/h$=1; 3—$H/h$=10

На рис. 3 представлены кривые относительного изменения плотностей тока в щели при различных значениях параметра $H/h$, вычисленных по формуле (24). Здесь же представлены кривые (3 и 4) распределения тока, полученные экспериментальным путем при значениях параметра $H/h = 1{,}8$ и $H/h = 4{,}75$. Расчетные и экспериментальные значения плотностей тока для всех кривых отнесены к соотвествующему значению плотности тока $D_{01} = D_{x=H,\ y=0{,}5H+h}$.

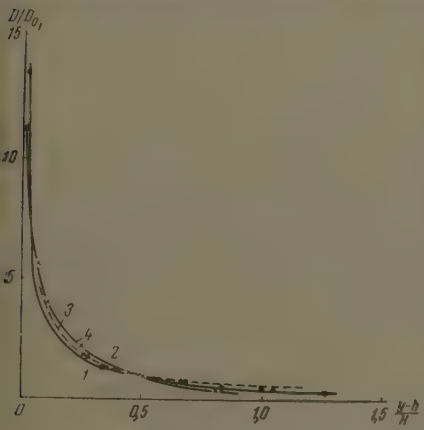



Рис. 3. 1 — $H/h = 0{,}1$; 2 — $H/h = 10$; 3 — (обозначена пунктиром, точки обозначены квадратиками), $H/h = 1{,}8$; 4 — (обозначена пунктиром, точки обозначены треугольниками), $H/h = 4{,}75$. Кривые 3 и 4 совпадают

Кривые 3 и 4 вычерчены по экспериментальным данным, полученным на установке, описанной в предыдущих работах [9, 10]. Выбранные для эксперимента электролит ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — 200 г/л, $H_2SO_4$ — 50 г/л) и раз-

меры щели ($H = 50$ и $127$ *мм*) позволили получить данные о распределении тока, приближающиеся к случаю в отсутствие поляризации.

Приведенные на рис. 3 кривые свидетельствуют о том, что относительное распределение тока в щели практически не зависит от межэлектродного расстояния. Этот вывод можно, очевидно, распространить и на случай распределения тока внутри трубки. При этом укажем, что некоторыми исследователями ранее отмечалось, что распределение покрытия внутри трубки практически не зависело ни от размеров электролизера, ни от положения трубки относительно анодов [11,12].

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКА В КРУГОВОМ ЦИЛИНДРИЧЕСКОМ ОТВЕРСТИИ И НА ВНЕШНЕЙ ПЛОСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА (ТРЕХМЕРНАЯ ЗАДАЧА)

Для выяснения картины распределения тока в круговом цилиндрическом отверстии при одновременной работе внешней плоской поверхности электрода можно воспользоваться известным в радиотехнике решением задачи о вычислении потенциала.

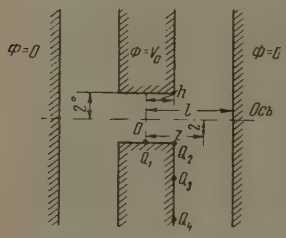



Рис. 4. Система электродов с цилиндрической симметрией, $O$ — начало координат ($r = 0$, $z = 0$)

Так, Рамо и Уиннери [13] приводят решение такой задачи для системы электродов, представляющих собой бесконечную пластину (катод) с круглым цилиндрическим отверстием, расположенную между двумя плоскими параллельными электродами (анодами) (рис. 4).

Если положить потенциал катода $\Phi = V_0$ и потенциал анода $\Phi = 0$, то распределение потенциала внутри исследуемой области можно вычислить по формуле:

$$\frac{\Phi}{V_0} = \sum_{n=1}^{\infty} a_n I_0\left[\frac{2(n-1)\pi r}{2l}\right]\cos\left[\frac{(2n-1)\pi r}{2l}\right],$$

где $I_0(V) \equiv J(fV)$ — функция Бесселя от чисто мнимого аргумента.

Для приближенного решения достаточно ограничиться четырьмя первыми членами. Тогда, положив $V_0 = 1$, получим

$$\Phi = a_1 I_0\left(\frac{\pi r}{2l}\right)\cos\left(\frac{\pi z}{2l}\right) + a_2 I_0\left(\frac{3\pi r}{2l}\right)\cos\left(\frac{3\pi z}{2l}\right) + a_3 I_0\left(\frac{5\pi r}{2l}\right)\cos\left(\frac{5\pi z}{2l}\right) + \\ + a_4 I_0\left(\frac{7\pi r}{2l}\right)\cos\left(\frac{7\pi z}{2l}\right). \qquad (25)$$

Постоянные $a_1$, $a_2$, $a_3$, $a_4$ могут быть найдены следующим образом. Выбираются произвольные точки $Q_1(r_1, z_1)$, $Q_2(r_2, z_2)$, $Q_3(r_3, z_3)$, $Q_4(r_4, z_4)$ на катоде, потенциал которого равен нулю, и подставляют соответствующие значения $r$ и $z$ в уравнение (25). Полученные четыре уравнения решают относительно коэффициентов $a_1$, $a_2$, $a_3$ и $a_4$.

Дифференцируя (25) по $r$ и приравняв $r = r_0$, найдем напряженность поля на цилиндрической поверхности катода, ограничивающей отверстие

$$E = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial r}\right)_{r=r_0} = a_1 I_0'\left(\frac{\pi r_0}{2l}\right)\frac{\pi}{2l}\cos\left(\frac{\pi z}{2l}\right) + a_2 I_0'\left(\frac{3\pi r_0}{2l}\right)\frac{3\pi}{2l}\cos\left(\frac{3\pi z}{2l}\right) + \\ + a_3 I_0'\left(\frac{5\pi r_0}{2l}\right)\frac{5\pi}{2l}\cos\left(\frac{5\pi z}{2l}\right) + a_4 I_0'\left(\frac{7\pi r_0}{2l}\right)\frac{7\pi}{2l}\cos\left(\frac{7\pi z}{2l}\right). \qquad (26)$$

Дифференцируя (25) по $z$ и приравняв $z = h$, найдем напряженность на плоской внешней части поверхности катода

$$E = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial z}\right)_{z=h} = -a_1 I_0\left(\frac{\pi r}{2l}\right)\frac{\pi}{2l}\sin\left(\frac{\pi h}{2l}\right) - a_2 I_0\left(\frac{3\pi r}{2l}\right)\frac{3\pi}{2l}\sin\left(\frac{3\pi h}{2l}\right) -$$
$$- a_3 I_0\left(\frac{5\pi r}{2l}\right)\frac{5\pi}{2l}\sin\left(\frac{5\pi h}{2l}\right) - a_4 I_0\left(\frac{7\pi r}{2l}\right)\frac{7\pi}{2l}\sin\left(\frac{7\pi z}{2l}\right). \quad (2$$

При значениях $r \gg r_0$ поле будет практически однородным. Следо-ельно,

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial z}\right)_{z=h,\ r>r_0} = \frac{V_0}{l-h} = E_0. \quad (28)$$

Используя соотношение $D = \frac{1}{\rho}E$ из (27), найдем значения плотно-й тока в произвольной точке катода и из (28) — плотность тока в одно-дной области.

Находим проводимость трубки тока $dG_0$, опирающейся на участок $ds$ бласти однородного поля

$$dG_0 = \frac{1}{\rho}\cdot\frac{ds}{l-h}. \quad (29)$$

Проводимость трубки электролита $dG_i$, опирающейся на такой же асток катода $ds$, в произвольной точке определится из соотношений:

$$\frac{di_0}{dG_0} = \frac{di_i}{dG_i};\quad \frac{D_0 ds}{dG_0} = \frac{D_i ds}{dG_i};\quad dG_i = \frac{1}{\rho(l-h)}\frac{D_i}{D_0}ds. \quad (30)$$

Далее, используя способ, изложенный в ранее опубликованной статье , составляя соответствующую эквивалентную схему, определяем зна-ния плотностей тока с учетом катодной поляризации.

## ВЫВОДЫ

1. Рассмотрено решение задачи о распределении тока в щели (двух-рная задача) и круговом цилиндрическом отверстии (трехмерная зада-) при одновременной работе внешней плоской поверхности катода с етом катодной поляризации.

2. Показано, что относительное распределение тока в щели и круговом линдрическом отверстии практически не зависит от межэлектрод-го расстояния.

Институт советской торговли
Харьков

Поступила
19.V.1956

## ЛИТЕРАТУРА

В. С. Даниэль-Бек, Журн. физ. химии, 22, 697, 1948.
О. С. Ксенжек и В. В. Стендер, ДАН, 106, 487, 1956.
О. С. Ксенжек и В. В. Стендер, ДАН, 107, 280, 1956.
А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 23, 1477, 1949.
М. А. Лаврентьев и Б. В. Шабат, Методы теории функций комплексного переменного, Гостехиздат, М.—Л., 1951.
Л. И. Каданер, Журн. физ. химии, 30, 1760, 1956.
И. М. Аснин, Расчеты электромагнитных полей, Изд-во ВЭГА, Л., 1939.
Г. С. Аронзон, Изв. Энерг. ин-та им. Г. М. Кржижановского АН СССР, 7, 53, 1938.
Л. И. Каданер, Журн. физ. химии, 29, 832, 1955.
Л. И. Каданер, Науч. зап. Харьковск. ин-та советской торговли, вып. 4, 205, 1954.
В. И. Лайнер и Н. Т. Кудрявцев, Основы гальваностегии, т. 1, Металлургиздат, М., 1955.
Я. Л. Верцман, Журн. прикл. химии, 11, 604, 1938.
С. Рамо и Дж. Уиннери, Поля и волны в современной радиотехнике, ОГИЗ, М.—Л., 1948.

## DISTRIBUTION OF CURRENT IN A SLIT AND IN A CYLINDRICAL HOLE WHEN THE EXTERNAL PLANE SURFACE OF THE CATHODE IS ALSO INVOLVED

*L. I. Kadaner*

*(Kharkov)*

Summary

The paper presents a solution to the problem of electric current distribution in slit (two-dimensional problem) and in a circular cylindrical aperture (three-dimensiona problem) when the external plane surface of the cathode is also in operation; allowanc is made for cathode polarization. It is shown that the relative distribution of current i a slit and in a circular cylindrical hole is practically independent of the interelectrod distance.

# СМЕШАННЫЕ ГИДРООКИСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

## II. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ВУХКОМПОНЕНТНЫХ ГИДРООКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ГИПОХЛОРИТА КАЛЬЦИЯ

*А. Ю. Прокопчик, П. К. Норкус и А. М. Лунецкас*

В предыдущей статье [1] была показана зависимость каталитической ивности смешанных двухкомпонентных гидроокисных катализаторов а Ni—Fe и Co—Cu от количественного соотношения их компонентов емпературы в реакции кислородного разложения гипохлорита каль- в водном растворе.

В настоящей статье рассматривается влияние третьего гидроокисного понента, не обладающего ощутимой индивидуальной каталитической ивностью, на свойства выше упомянутых двухкомпонентных ката- заторов в той же самой реакции.

Наряду с накоплением нового материала о каталитическом разло- ии гипохлоритов, в данном исследовании затрагиваются также не- орые явления, связанные с модифицированием катализаторов [2—4].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика приготовления исходных растворов $Ca(ClO)_2$, состав и анализ их, а же растворов для приготовления катализаторов, описано в [1].

Аналогично приготовлялись также реакционные смеси, с той лишь разницей, что сходном растворе смеси солей вместо двух компонентов содержался еще третий понент добавки.

Все добавки, равно как и основные компоненты, применялись в виде хлористых инений высокой степени чистоты, они получались путем дополнительной перекри- лизации солей марки х. ч.

Использование насыщенного раствора $Ca(OH)_2$ для доведения объема эксперимен- ьных проб до 10,0 *мл* дало возможность получать реакционные смеси с высоким абильным значением pH (12,3—12,5 при комнатной температуре).

Все опыты по изучению каталитического разложения гипохлорита кальция вы- нены описанным в первом сообщении волюмометрическим методом с применением анического встряхивания реагирующей смеси при 20 и 60 $\pm$ 0,1° С.

Для количественного выражения активности изученных катализаторов использо- а среднеарифметическая величина констант скорости реакции первого порядка. бина разложения $Ca(ClO)_2$ в наших опытах не менее 50%.

Для расчетов энергии активации $E$ и логарифма предэкспоненциального множите- $\lg k_0$ использовано уравнение Аррениуса.

Полученные экспериментальные и соответствующие расчетные данные водятся на рис. 1—5 и в таблице.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В данной работе проведены две серии опытов по изучению влияния одуктов взаимодействия хлористых солей цинка, свинца, ртути, алю- ния, магния, таллия, кадмия, церия и лантана со щелочным раствором похлорита кальция на каталитическую активность смешанных ката- заторов

$$Ni(OH)_3 - Fe(OH)_3 \quad \text{и} \quad Co(OH)_3 - Cu(OH)_2.$$

Таблица

**Некоторые кинетические характеристики смешанных катализаторов $Ni(OH)_3+Fe(OH)_3$+добавка и $Co(OH)_3+Cu(OH)_2$+добавка**

| Добавка | Количество добавки в пробе *м-моль·10³* | Энергия активации, $E_{20-60°}$ *кал/г-моль* | | $\lg k_0$ для интервала 20—60 °C | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Ni—Fe | Co—Cu | Ni—Fe | Co—Cu |
| — | — | 17050 | 16430 | 10,05 | 9,60 |
| $HgCl_2$ | 1 | 16960 | 16120 | 10,00 | 9,42 |
| » | 2 | 16880 | 16050 | 9,95 | 9,40 |
| » | 4 | 16720 | 15980 | 9,86 | 9,37 |
| » | 6 | 16580 | 16150 | 9,78 | 9,50 |
| » | 8 | 16460 | 16360 | 9,71 | 9,66 |
| » | 10 | 16400 | 16460 | 9,69 | 9,74 |
| » | 15 | 16150 | — | 9,55 | — |
| » | 20 | 15640 | — | 9,22 | — |
| $AlCl_3$ | 1 | 17200 | 15540 | 10,16 | 9,09 |
| » | 2 | 17290 | 15550 | 10,22 | 9,15 |
| » | 4 | 17510 | 15500 | 10,37 | 9,17 |
| » | 6 | 17700 | 15230 | 10,52 | 9,01 |
| » | 8 | 17860 | 15120 | 10,64 | 8,95 |
| » | 10 | 17900 | 14800 | 10,70 | 8,75 |
| » | 15 | 17520 | — | 10,50 | — |
| » | 20 | 17260 | — | 10,38 | — |
| $CdCl_2$ | 1 | 17630 | 16780 | 10,41 | 9,83 |
| » | 2 | 17950 | 17080 | 10,59 | 10,04 |
| » | 4 | 18500 | 17710 | 10,91 | 10,47 |
| » | 6 | 18020 | 17850 | 10,61 | 10,59 |
| » | 8 | 17480 | 17790 | 10,27 | 10,57 |
| » | 10 | 17130 | 17550 | 10,06 | 10,43 |
| » | 15 | 16580 | — | 9,75 | — |
| » | 20 | 16560 | — | 9,78 | — |
| $TlCl_3$ | 1 | 17450 | 17770 | 10,26 | 10,32 |
| » | 2 | 17810 | 18170 | 10,47 | 10,56 |
| » | 4 | 17800 | 18510 | 10,51 | 10,77 |
| » | 6 | 17650 | 18700 | 10,44 | 10,93 |
| » | 8 | 17600 | 19140 | 10,43 | 10,30 |
| » | 10 | 17560 | 19120 | 10,43 | 11,34 |
| » | 15 | 17580 | — | 10,49 | — |
| » | 20 | 17580 | — | 10,52 | — |
| $CeCl_3$ | 1 | 16900 | 16510 | 9,88 | 9,63 |
| » | 2 | 16910 | 16710 | 9,90 | 9,76 |
| » | 4 | 16930 | 17250 | 9,88 | 10,12 |
| » | 6 | 17060 | 17560 | 10,02 | 10,33 |
| » | 8 | 17140 | 17880 | 10,03 | 10,54 |
| » | 10 | 17200 | 18190 | 10,06 | 10,73 |
| » | 15 | 17160 | — | 10,02 | — |
| » | 20 | 17160 | — | 10,02 | — |
| $MgCl_2$ | 1 | 17300 | 16290 | 10,18 | 9,57 |
| » | 2 | 17600 | 16260 | 10,35 | 9,57 |
| » | 4 | 18050 | 16090 | 10,58 | 9,49 |
| » | 6 | 18460 | 15890 | 10,78 | 9,38 |
| » | 8 | 18950 | 15760 | 11,02 | 9,32 |
| » | 10 | 19610 | 15670 | 11,29 | 9,31 |
| $LaCl_3$ | 0,5 | 16310 | — | 9,63 | — |
| » | 1 | 16000 | 16620 | 9,42 | 9,76 |
| » | 2 | 16060 | 16610 | 9,42 | 9,75 |
| » | 4 | 16070 | 16330 | 9,21 | 9,44 |
| » | 6 | 16210 | 16490 | 9,27 | 9,45 |
| » | 8 | 16360 | 16770 | 9,18 | 9,59 |
| » | 10 | 17440 | 17580 | 9,73 | 10,09 |

Таблица (*продолжение*)

| Добавка | Количество добавки в пробе *м-моль*·10⁵ | Энергия активации, $E_{20-60°}$ *кал/г-моль* | | $\lg k_0$ для интервала 20—60 °С | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Ni—Fe | Co—Cu | Ni—Fe | Co—Cu |
| $ZnCl_2$ | 1 | 17440 | 18460 | 10,23 | 10,93 |
| » | 2 | 17720 | 18840 | 10,34 | 11,16 |
| » | 4 | 18250 | 18960 | 10,47 | 11,17 |
| » | 6 | 18840 | 18800 | 10,84 | 11,00 |
| » | 8 | 19140 | 18840 | 10,88 | 10,97 |
| » | 10 | 20500 | 18960 | 11,60 | 10,99 |
| $PbCl_2$ | 1 | 17400 | 17860 | 10,13 | 10,42 |
| » | 2 | 17510 | 18540 | 10,07 | 10,78 |
| » | 4 | 18070 | 18790 | 10,24 | 10,83 |
| » | 6 | 21370 | 18660 | 12,09 | 10,65 |
| » | 8 | — | 18230 | — | 10,25 |
| » | 10 | — | 18320 | — | 10,19 |

При выборе перечисленных выше добавок мы исходили из нескольких ижеследующих соображений.

Во-первых, все добавки за исключением $HgCl_2$ в щелочном растворе ипохлорита кальция образуют практически нерастворимые гидроокиси ысшей валентности. Сулема в результате взаимодействия с гипохлоритом акже выделяет осадок HgO. Таким образом, в гомогенную фазу реакционной смеси не вводятся новые компоненты. Следует также отметить, то в условиях наших опытов не могут также образоваться и растворые анионные соединения, такие как, например, цинкаты или алюминаты.

Во-вторых, поскольку все добавки под воздействием гипохлорита ыпадают в виде высокодисперсных осадков и к тому же совместно с активными компонентами катализатора (Ni—Fe или Co—Cu), должно иметь есто глубокое физико-химическое взаимодействие добавки с катализатором.

Третьей предпосылкой для выбора многих упомянутых добавок было анее выясненное [5] их свойство влиять на каталитическую активность екоторых катализаторов разложения гипохлоритов.

Все добавки, за исключением лишь гидроокисей церия и лантана, индидуально не активны. Активность же гидроокисей церия и лантана так ала, что не может идти в сравнение с активностью оптимальных смей Co — Cu и Ni — Fe.

Количество $Ni(OH)_3 + Fe(OH)_3$ и $Co(OH)_3 + Cu(OH)_2$ в 10 *мл* реакционной смеси равно 0,01 *м-моля*. Молекулярное соотношение компонентов i : Fe = 85 : 15, Co:Cu = 40 : 60. Начальная концентрация $Ca(ClO)_2 \sim 0{,}1M$.

Как видно из рис. 1 и 2 изученные нами добавки оказывают различое действие на активные смеси [1] гидроокисных катализаторов Ni — Fe Co — Cu. С обоими катализаторами наблюдаются все возможные форы воздействия на активность основного катализатора.

Типичным промотором в обоих случаях является добавка HgO, увеичение количества которой приводит к интенсивному росту активности мешанных катализаторов (рис. 1, кривая *1*, рис. 2, кривая *3*). Поскольу этот рост продолжается даже при преобладающем содержании в смеси gO (> 0,01 *м-моля*), можно предполагать, что HgO играет роль структурирующего носителя основных компонентов катализатора.

Добавка HgO несколько понижает энергию активации разложения $a(ClO)_2$ (см. таблицу). Ход изменения $E$ и $\lg k_0$ симбатен.

Промотором является также добавка $Al(OH)_3$, хотя действие ее на атализаторы Ni — Fe и Co — Cu различное. Во-первых, заметно отличается степень воздействия (рис. 1, кривая *2* и рис. 2, кривая *1*), с другой

стороны, наблюдается характерное различие во влиянии на энергию активации.

В случае Ni—Fe энергия активации при любых количествах добавки несколько выше, чем для чистого катализатора, в то время как для Co—Cu энергия активации, как это обычно наблюдается при каталитическом разложении гипохлоритов, понижается.

Исходя из всех данных, есть основание предполагать, что в случае Ni—Fe гидроокись алюминия является лишь активирующим носителем, в то время как в случае Co—Cu она должна вызывать значительное изменение в структуре сложного катализатора.

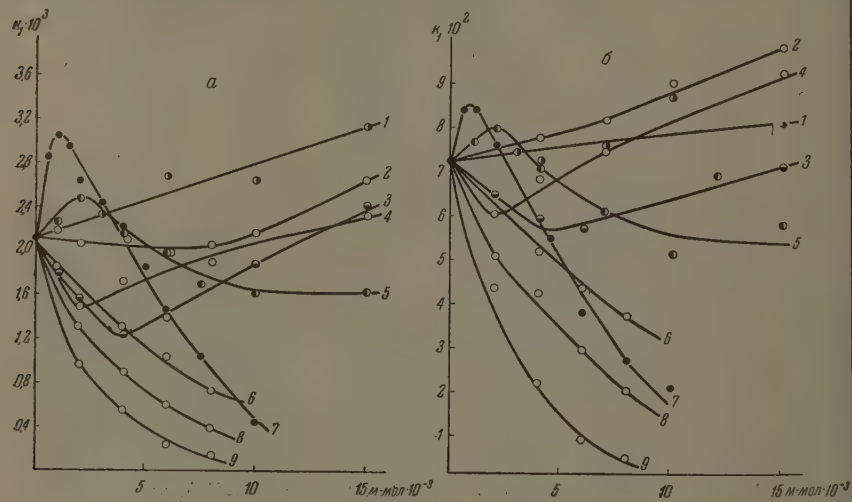



Рис. 1. Воздействие добавок на активность смешанного двухкомпонентного катализатора Ni — Fe количество гидроокисей никеля и железа в 10 *мл* реакционной смеси равно 0,01 *м-моля* при соотношении Ni — Fe = 85 : 15, начальная концентрация $Ca(ClO)_2$ — 0,1 *M*. *1* — $HgCl_2$, *2* — $AlCl_3$, *3* — $CdCl_2$, *4* — $TlCl_3$, *5* — $CeCl_3$, *6* — $MgCl_2$, *7* — $LaCl_3$, *8* — $ZnCl_2$, *9* — $PbCl_2$. *а* — при 20°C; *б* — при 60°C

Одинаковое воздействие на основные каталитические смеси проявляют добавки гидроокисей свинца и цинка. Эти добавки, как это видно из кривых *8* и *9* на рис. 1 и 2, являются типичными ингибиторами. Интересно отметить, что ингибиторные свойства этих элементов резко проявляются и в отношении однокомпонентных катализаторов $Co(OH)_3$, $Ni(OH)_3$ и частично $Fe(OH)_3$ [5].

Как видно из кривых активностей, самое сильное относительное воздействие $Pb(OH)_4$ и $Zn(OH)_2$ проявляется при сравнительно небольшом их содержании в смеси. Так, например, 20—25% $Pb(OH)_4$ от массы Ni—Fe уменьшает каталитическую активность смеси в два раза.

Гидроокиси цинка и свинца заметно увеличивают энергию активации реакции разложения $Ca(ClO)_2$. Однако характер изменения для Ni—Fe и Co—Cu в значительной степени различен. Так, если в случае Co—Cu уже небольшое количество (10—20%) $Zn(OH)_2$ или $Pb(OH)_4$ резко повышают энергию активации ( $>$ 200 *кал/г-моль*), то в случае Ni—Fe увеличение энергии активации протекает последовательно с увеличением количества добавки.

Взаимосвязь между изменениями $E$ и $\lg k_0$ и для свинца, и для цинка остается симбатной.

Вышеизложенные данные дают основание предполагать, что ингиби-

рное действие гидроокисей свинца и цинка на смешанный катализатор —Cu проявляется путем резкого нарушения возможности образования о активных центров, в то же время в случае Ni—Fe, видимо, происхо- т более постепенное воздействие на всю массу катализатора.

Если в рассмотренных четырех случаях наблюдается определенный раллелизм в поведении Co—Cu и Ni—Fe, то остальные изученные до- вки вызывают заметно отличающиеся эффекты.

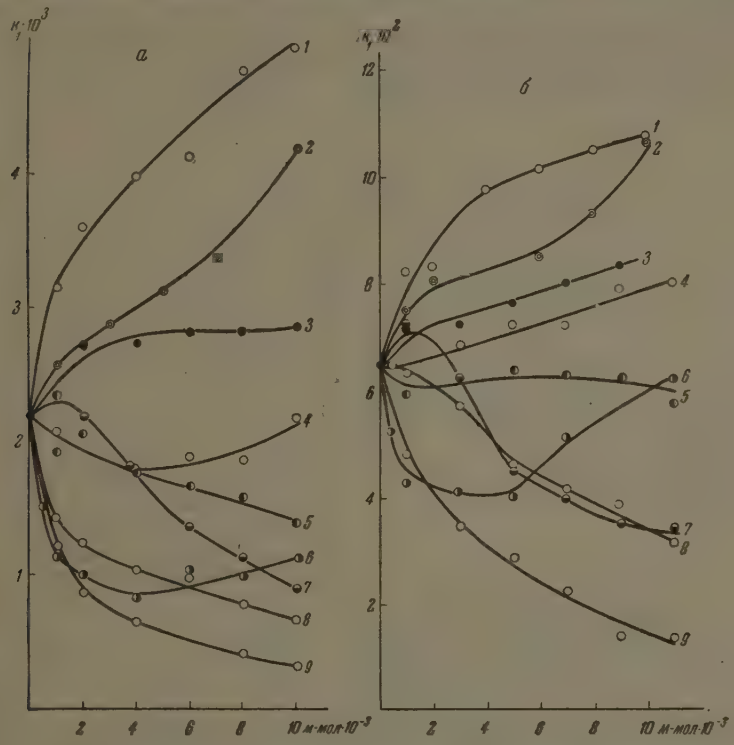



Рис. 2. Воздействие добавок на активность смешанного двухкомпонентного катализатора Co — Cu. Количество гидроокисей кобальта и меди в 10 *мл* реакционной смеси равно 0,01 *м-моля* при соотношении Co : Cu=2 : 3, начальная концентрация $Ca(ClO)_2$— 0,1*M*. *1* — $AlCl_3$, *2* — $MgCl_2$, *3* — $HgCl_2$, *4* — $CdCl_2$, *5* — $CeCl_3$, *6*— $TlCl_3$, *7* — $LaCl_3$, *8* — $ZnCl_2$, *9* — $PbCl_2$

Особо резкая противоположность воздействия на катализаторы при- ща гидроокиси магния, которая заметно активирует Co—Cu (рис. 2, ривая *2*) и примерно в такой же степени дезактивирует Ni—Fe (рис. 1, ривая *6*).

Активирование Co—Cu гидроокисью магния скорее всего связано известным [6] стабилизирующим действием последней на гидроокись еди. Совместное осаждение всех компонентов создает условия для пол- ого проявления этих свойств гидроокиси магния. Количества $Mg(OH)_2$ наших опытах не настолько велики (далеко не достигают указываемого литературе [6] оптимума Cu : Mg = 1 : 4), чтобы могли проявиться дез- ктивирующие свойства $Mg(OH)_2$, как балластной примеси.

Именно такой балластной, ухудшающей структуру смеси каталити- ски активных компонентов, является, видимо, $Mg(OH)_2$ в случае со- аждения ее с Ni—Fe.

Эти соображения подтверждаются также данными о зависимост энергии активации от количества добавки $Mg(OH)_2$. В случае Co—C $E$ несколько понижено, однако меняется очень незначительно, т. е. энер гетические свойства катализатора остаются практически неизменны в случае же Ni—Fe, вследствие блокировки активных центров катализа тора гидроокисью магния, энергия активации с увеличением добавк заметно возрастает (при 100% $Mg(OH)_2$ от массы Ni—Fe $\Delta E$ 250 *кал/г-моль*).

Незначительной силой воздействия на Co—Cu отличаются добавк гидроокисей кадмия и церия (рис. 2, кривые *4* и *5*). Однако этим доба кам присуща заметная зависимость их воздействия от температуры

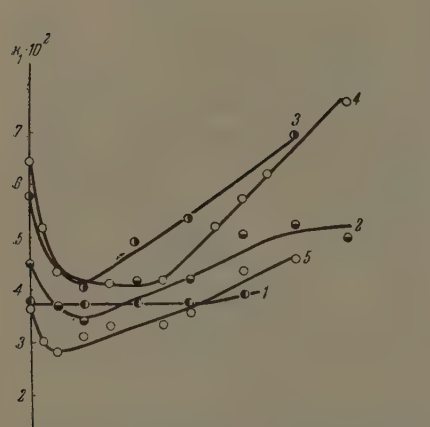



Рис. 3

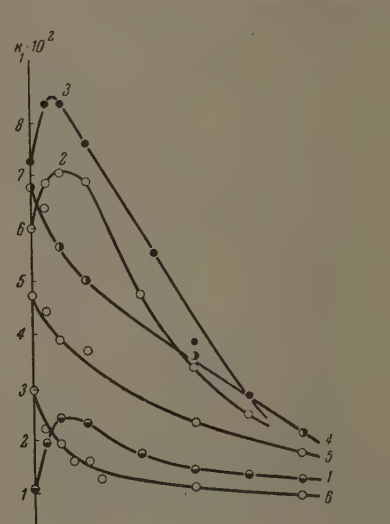



Рис. 4

Рис. 3. Воздействие гидроокиси таллия на каталитическую активность смешанного к тализатора Co — Cu при различных соотношениях компонентов последнего. Кол чество гидроокисей кобальта и меди в 10 *мл* реакционной смеси равно 0,01 *м-мол* начальная концентрация $Ca(ClO)_2$ — 0,1 *M*, температура опытов 60°C. *1* — Co : Cu = 100 : 0, *2* — 4 : 1, *3* — 3 : 2, *4* — 2 : 3, *5* — 1 : 4

Рис. 4. Воздействие гидроокиси лантана на каталитическую активность смешанно катализатора Ni — Fe при различных соотношениях компонентов последнего. Кол чество гидроокисей никеля и железа в 10 *мл* реакционной смеси равно 0,01 *м-мол* начальная концентрация $Ca(ClO)_2$ — 0,1 *M*, температура опытов 60° C. *1* — Ni : Fe = 100 : 0, *2* — 9 : 1, *3* — 85 : 15, *4* — 4 : 1, *5* — 3 : 2, *6* — 2 : 3

С ростом последней активность этих добавок сдвигается в сторону пром тирования. Так, если при 20° $Ce(OH)_4$ является слабым ингибитором, при 60° эта добавка инертна, $Cd(OH)_2$ в тех же условиях с инертной форм переходит в промотор.

Таким образом в этих случаях мы можем говорить о своеобразн температурном модифицировании катализаторов. Характерной черт его является некоторый рост энергии активации с увеличением кол чества добавки (таблица), что, однако, вполне понятно, поскольку с ув личением содержания добавки в каталитической смеси все резче пр являются различия в активностях в изученном интервале температу

Взаимосвязь между $E$ и $\lg k_0$ симбатна.

Определенный интерес представляют собой добавки к Co—Cu гидроксей таллия и лантана (рис. 2, кривые *6* и *7*), поскольку им присуща ойственность воздействия на основные компоненты катализатора. Так, большие добавки (~ до 10%) гидроокиси таллия резко дезактивируют талитическую смесь, однако дальнейшее введение ее (свыше 50% от новной массы катализатора) приводит к частичному восстановлению ктивности. В случае гидроокиси лантана наблюдается характерное, равда незначительное, начальное промотирующее воздействие. Дальейшие количества этой добавки приводят к постепенной дезактивации меси.

Таким образом, можно нитать, что здесь мы имеем ело с концентрационным одифицированием катализатора.

Интересно отметить, что емпература не вызывает заетного сдвига или изменеия характера воздействия обавок на катализатор.

Обе добавки, в особенности гидроокись таллия, увеичивают энергию активации реакции разложения $Ca(ClO)_2$, $\lg k_0$ изменяется имбатно с $E$.

С целью более детальноо изучения воздействия $Tl(OH)_3$ на Co — Cu нами была исследована зависимость воздействия этой добавки на различные по составу смеси Co— Cu. Как видно из рис. 3, характер воздействия $Tl(OH)_3$ резко связан с наличием $Cu(OH)_2$ в смеси. Активность чистой гидроокиси кобальта (рис. 3, кривая *1*) совершенно не зависит от количества $Tl(OH)_3$, во всех же остальных случаях эта зависимость очень четкая и близка по характеру.

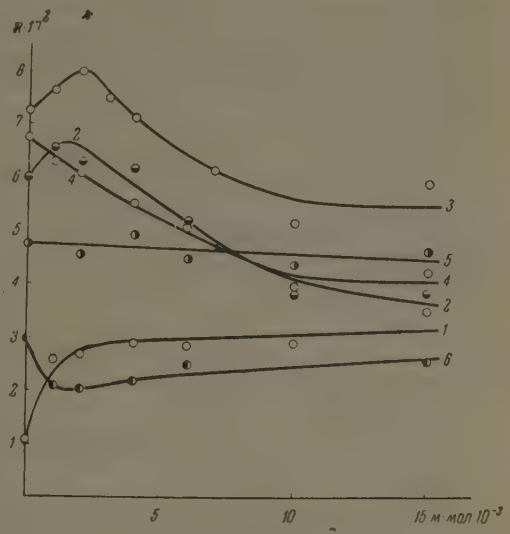



Рис. 5. Воздействие гидроокиси церия на каталитическую активность смешанного катализатора Ni — Fe при различных соотношениях компонентов последнего. Количество гидроокисей никеля и железа в 10 *мл* реакционной смеси равно 0,01 *м-моля*, начальная концентрация $Ca(ClO)_2$ — 0,1 *M*, температура опытов 60°C. *1* —Ni : Fe = 100 : 0, *2*—9 : 1, *3* — 85 : 15, *4* — 8 : 2, *5* — 3 : 2, *6* — 2 : 3

Исходя из всех данных, можно предполагать, что мы имеем дело с резким начальным воздействием $Tl(OH)_3$ на гидроокись меди, входящую в активный комплекс Co—Cu. При совместном же осаждении всех компонентов в присутствии значительного количества $Tl(OH)_3$, эта добавка все в большей степени становится носителем активных компонентов, что ведет к некоторому восстановлению активности смеси.

Очень характерное концентрационное модифицирование проявляется также в случае применения добавок — гидроокисей кадмия, таллия, церия и лантана к катализатору Ni—Fe (рис. 1, кривые *3*, *4*, *5*, *7*).

Во всех этих случаях с увеличением количества добавки наблюдается резкое изменение активности смеси катализаторов. Как это видно из рис. 1, гидроокиси лантана и церия при малых их концентрациях активируют Ni—Fe, при бо́льших — дезактивируют. Обратную картину наблюдаем для гидроокисей кадмия и таллия.

Следует отметить, что изменение температуры от 20 до 60° практически

не влияет на характер воздействия добавок. Следовательно, механизм воздействия добавки не зависит от температуры.

Интересные детали модифицирующего действия добавок $La(OH)_3$ и $Ce(OH)_4$ выясняются при дополнительном изучении их на стехиометрически различных смесях Ni—Fe (рис. 4 и 5).

Как видно из рис. 4, активирующее действие малых количеств $La(OH)_3$ проявляется лишь в тех случаях, когда стехиометрические соотношения Ni—Fe не превышают оптимума, т.е. находятся в пределах соотношений Ni:Fe от 100:0 до 85:15 (рис. 4, кривые *1—3*). Во всех остальных случаях первые же добавки $La(OH)_3$ вызывают дезактивацию смеси. Отсюда возможно допустить, что $La(OH)_3$ до некоторой степени активирует $Ni(OH)_3$, однако эта активация нарушает сильную взаимную активацию $Ni(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$, вследствие чего значительные количества $La(OH)_3$ во всех случаях дезактивируют смеси Ni—Fe. Понятным исключением является лишь чистая $Ni(OH)_3$, для которой после определенного оптимума наблюдается спад активности (однако не ниже активности чистой $Ni(OH)_3$).

Более сложное взаимодействие компонентов, по всей вероятности, имеет место в случае применения $Ce(OH)_4$. Однако и в этом случае, как это видно из рис. 5, наблюдается определенная последовательность: чистая $Ni(OH)_3$ подвержена лишь активации, смеси до оптимального соотношения Ni:Fe (85:15) после начальной активации дезактивируются, дальнейшее увеличение содержания $Fe(OH)_3$ приводит к постепенной дезактивации (кривая *4*), инертности (кривая *5*) и, наконец, наблюдаем дезактивацию-инертность. Такой ход воздействия $Ce(OH)_4$ на Ni—Fe дает основание предполагать, что в этом случае добавка кроме ясно выраженного воздействия на $Ni(OH)_3$, видимо, в какой-то степени взаимодействует и с $Fe(OH)_3$.

Характерной чертой модифицирующей добавки $La(OH)_3$ является ее понижающее воздействие на энергию активации реакции разложения (таблица).

Противоположный по сравнению с $La(OH)_3$ и $Ce(OH)_4$ ход воздействия добавок $Tl(OH)_3$ и $Cd(OH)_2$ на Ni—Fe также мало зависит от температуры. Следовательно, и в данном случае механизм взаимодействия компонентов остается неизменным.

Исходя из кинетических данных, можно допустить, что небольшие добавки $Tl(OH)_3$ и $Cd(OH)_2$ в заметной степени блокируют активные центры оптимальных смесей, возможно даже, что вследствие соосаждения компонентов вообще не достигается обычная активация $Ni(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$.

Для $Tl(OH)_3$ и $Cd(OH)_2$, равно как и во всех нами изученных случаях характерна симбатность изменения $E$ и $\lg k_0$.

## ВЫВОДЫ

1. Исследовано воздействие ряда гидроокисных добавок на высокоактивные смешанные катализаторы $Co(OH)_3$—$Cu(OH)_2$ и $Ni(OH)_3$—$Fe(OH)_3$ в реакции разложения гипохлорита кальция в водном растворе.

2. Выявлены характерные случаи температурного и концентрационного модифицирования катализаторов.

3. Высказаны предположения о возможных формах воздействия добавок на каталитически активные компоненты смесей.

Академия наук Литовской ССР
Институт химии и химической технологии
Вильнюс

Поступила
5.VI.1956

## ЛИТЕРАТУРА

А. Ю. Прокопчик, П. К. Норкус и А. М. Лунецкас, Журн. физ. химии, 31, 00, 1957.
Е. З. Рогинский, Журн. физ. химии, 21, 1143, 1947.
М. Я. Марголис и О. И. Тодес, Журн. общ. химии, 20, 1981, 1950.
Г. М. Жаброва, Успехи химии, 20, 450, 1951.
А. Ю. Прокопчик и И. В. Яницкий, Журн. физ. химии, 28, 1999, 1954.
J. R. Lewis, Journ. Phys. Chem., 35, 915, 1931.

---

## MIXED HYDROXIDE CATALYSTS

### II. THE EFFECT OF ADMIXTURES ON THE CATALYTIC ACTIVITY OF TWO-COMPONENT HYDROXIDE CATALYSTS FOR THE DECOMPOSITION OF CALCIUM HYPOCHLORITE

*A. Yu. Prokopchik*, *P. K. Norkus* and *A. M. Lunetskas* (*Vil'nus*)

Summary

The effect of the addition of a number of hydroxides to the highly active mixed catalysts $Co(OH)_3$—$Cu(OH)_2$ and $Ni(OH)_3$—$Fe(OH)_3$ in the decomposition of calcium hypochlorite in aqueous solutions has been investigated. Characteristic cases have been revealed of the modification of the catalysts with respect to their temperature and concentration relationships. Assumptions have been advanced concerning the possible modes of the effect.

---

# РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНЫЙ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД РАЗДЕЛЕНИЯ И АНАЛИЗА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

*Н. М. Туркельтауб*

Одним из недостатков проявительного хроматографического метод М. С. Цвета [1] является размазывание полос адсорбированного веществ (образование «языков» и «хвостов»), вызываемое криволинейностью изо термы сорбции.

Стремление получить прямолинейные изотермы привело к разработк распределительной хроматографии. В настоящей статье будут рассмот рены некоторые положения теории распределительной хроматографии результаты опытов по проверке этих положений*.

Газо-жидкостная распределительная хроматография [2] заключается в том, ч колонка заполняется твердым пористым материалом, пропитанным нелетучим раств рителем (неподвижная фаза); в колонку вводится некоторое количество газовой смес и затем хроматограмма проявляется инертным газом. Пористое тело служит только н сителем растворителя и участия в механизме разделения принимать не должно.

Теория распределительной хроматографии практически совпадает с теорией пр явительного анализа. Скорость продвижения фронта по слою ($v_i$) выражается уравн нием:

$$v_i = \alpha / (\partial a_i / \partial c_i), \qquad (1)$$

где $\alpha$ — линейная скорость проявителя; $a_i$ — величина адсорбции; $c$ — концентр ция газа.

В идеальной распределительной хроматографии величина $\partial a/\partial c$, определяюща скорость движения вещества по слою, представляет собой постоянную величин равную коэффициенту распределения Г между неподвижной и движущейся фазам

Для хроматографического разделения смесей характерными величинами являют удерживающий объем вещества $V_g$, т. е. объем проявителя, необходимый для пр явления данного вещества; расстояние между максимумами концентрации компонент $\Delta x$ и ширина полос компонентов $\mu$.

Легко показать, что из (1) и уравнения $\Gamma = Ae^{Q/RT}$, где $Q$ — тепло адсорбции, $A$ — постоянная адсорбции, получается

$$\Delta x = L \frac{\Delta Q}{RT}, \qquad (2)$$

где $L$ — длина слоя сорбента.

При наличии продольной диффузии распределение концентрации полосе описывается уравнением [3]

$$c = c_{\text{макс}}\, e^{-x^2\Gamma/4Dt},$$

где $D$—коэффициент диффузии, $t$—время.
Отсюда находим ширину полосы (принимая $2x = \mu$):

$$\mu = 2\sqrt{Dt \ln \frac{c_{\text{макс}}}{c}} = 2\sqrt{\frac{DL}{\alpha} \ln \frac{c_{\text{макс}}}{c}}. \qquad (3)$$

В ряде работ [4—7] для характеристики разделительной способнос были предложены критерии на основе концепции теоретических тарело Представляется более целесообразным вывести критерии на основе ф зических параметров, связанных со статикой, кинетикой и продольн диффузией.

---

* В экспериментальной части принимали участие О. А. Канчеева, А. Г. Латухов М. С. Селенкина, О. Н. Инюшкина и А. И. Карымова.

Для определения разделительной способности рассмотрим два критерия—$k_1$ и $k_2$:

$$k_1 = \frac{\Delta x}{\mu_1 + \mu_2}; \quad k_2 = \frac{c_{\text{макс 1}} + c_{\text{макс 2}}}{c_{\text{мин}}}.$$

Нетрудно найти связь критериев $k_1$ и $k_2$ с параметрами опыта

$$k_1 = \frac{\Delta Q}{4RT}\sqrt{\frac{H\alpha}{D}}; \quad k_2 = e^{k_1^2}$$

Критерий $k_1$ применяется в том случае, когда компоненты смеси разделяются зонами чистого растворителя, а $k_2$, когда наряду с максимальными концентрациями компонентов ($c_{\text{макс1}}$, $c_{\text{макс2}}$) имеется точка с минимальной концентрацией ($c_{\text{мин}}$) на выходной кривой.

Далее будут рассмотрены некоторые теоретические положения статики, кинетики и динамики процесса.

Статика сорбции. Особенности распределительной хроматографии заключаются в использовании для разделения газов растворителя наряду с носителем. Желательно выяснить роль растворителя и носителя и те требования, которые должны быть предъявлены к этим двум основным элементам распределительной хроматографии.

Носитель выполняет ряд функций, определяющих преимущество распределительной хроматографии перед простым адсорбционным разделением. В известной степени носитель является усовершенствованием насадки, применяемой в абсорбционных колонках. Благодаря наличию носителя обеспечивается рациональное гидродинамическое протекание процесса, отсутствие конвекционных токов в жидкости, вызывающих перемешивание растворителя, и достаточная рабочая поверхность соприкосновения растворителя с газовой смесью. Носитель не должен участвовать непосредственно в сорбционном процессе, так как его участие может мешать процессу полного разделения веществ вследствие того, что нарушается линейность изотермы. Поэтому носитель не должен обладать микропористостью. Такие адсорбенты, как активированный уголь и мелкопористый силикагель, применять в качестве носителя нецелесообразно. В то же время было бы неправильно считать, что носитель не должен обладать макропористостью. Общая поверхность пор в гранулах должна быть достаточно большой для создания необходимой скорости поглощения. Это обстоятельство в некоторых работах недостаточно учитывается [8]. Непористые материалы дают значительно худшее разделение по сравнению с пористыми.

В табл. 1 представлены результаты исследований роли носителя.

Таблица 1

**Влияние природы носителя на разделение смеси изопентан — гексан: $L$=121 *см*; диаметр трубки 4 *мм***

| Носитель | $\frac{V_g}{s}$, *см* | μ, *см* | Δ*x*, *см* | $k_1$ |
|---|---|---|---|---|
| Силикагель, прокаленный | 80<br>1040 | 176<br>1248 | 960 | 0,67 |
| Кирпич | 360<br>2760 | 256<br>1328 | 2400 | 1,51 |
| Диатомит | 840<br>3320 | 128<br>560 | 2480 | 3,60 |
| Силикагель ШСК с добавкой 10% нитробензола | 300<br>1100 | 2800<br>12600 | 900 | 0,06 |

В качестве носителя (твердой фазы) применялись силикагель ШСК, высушенный при 200° С до постоянного веса; силикагель, прокаленный до 1200° С в течение 20 час. для полного выделения связанной воды и устранения сорбционной емкости; крупнопористый кирпич и диатомит, высушенные при 200° С. К кирпичу, диатомиту и непро-

каленному силикагелю добавляли 10% нитробензола, а к прокаленному силикагелю — 7% нитробензола. Зернение сорбента во всех этих исследованиях было 0,25—0,5 *мм*.

Наносилась смесь изопентана и гексана. Исследования проводились на обычных хроматографических колонках. Фиксирующим прибором служил термохимический газоанализатор. В качестве проявителя использовался воздух.

Из таблицы видно, что в соответствии с вышеизложенным на силикагеле ШСК и на прокаленном неактивном силикагеле с добавкой нитробензола изопентан и гексан плохо разделяются. На диатомите получается наилучшее разделение этих компонентов.

Выбор жидкой фазы определяется природой подлежащих разделению соединений. Если применять неполярную жидкость, как, например, вазелиновое масло, углеводороды разделяются в соответствии с их температурами кипения. Поэтому для разделения нормальных предельных углеводородов с успехом применяется вазелиновое масло. Разделить *цис*- и *транс*-бутилены, отличающиеся очень мало по температуре кипения (на 2,8°), уже не удается (при длине слоя в 400 *см*).

Растворимость непредельных углеводородов в полярных жидкостях (дибутилфталат, трикрезилфосфат и особенно нитробензол) больше растворимости соответствующих парафинов. Поэтому для разделения предельных и непредельных углеводородов целесообразно применять полярные жидкости.

Распределительная хроматография может с успехом применяться для идентификации разделяемых веществ на основе относительного удерживающего объема [7, 9]. Правило Траубе в большинстве случаев хорошо выполняется.

Таблица 2

| Наименование углеводородов | tg γ | Теплота растворения *кал/моль* |
|---|---|---|
| *н*-Бутан | 1,14 | 5300 |
| Изобутан | 1,075 | 5000 |
| *н*-Пентан | 1,35 | 6300 |
| Изопентан | 1,30 | 6100 |

На основании данных распределительной хроматографии можно довольно точно определить теплоты растворения газов [7, 9, 10]. Для этой цели определяются удерживающие объемы вещества при нескольких температурах.

Теплоты растворения вычисляются по углу наклона γ прямой зависимости $\lg V_g$ от $1/T$.

Теплоты растворения, вычисленные нами, приведены в табл. 2. Опыты проводились с диатомитом, пропитанным вазелиновым маслом, в количестве 30% от веса диатомита. Точность определения 5%.

Кинетика поглощения. В проявительной газовой хроматографии при обычно применяемых скоростях потока размазывание полосы адсорбированного вещества определяется продольной диффузией. Внешний коэффициент массопередачи при распределительном и проявительном анализе идентичен. Важно обеспечить достаточно большую скорость внутренней диффузии, т. е. диффузию молекул газа в растворитель. Для этого необходимо иметь правильное соотношение количеств растворителя и носителя. Для каждой пары растворитель — носитель существует оптимальная величина этого соотношения, приводящая к минимальному размазыванию полос и тем самым к хорошему разделению.

Растворитель должен обладать малой вязкостью, что обеспечит диффузионную подвижность адсорбата, но одновременно и малой летучестью.

Для того, чтобы равновесие между газом и жидкостью быстро устанавливалось, неподвижная фаза должна наноситься на инертный носитель лишь в виде очень тонкого слоя.

Мы исследовали степень разделения бутана и изопентана на диатомите с различными добавками вазелинового масла, нитробензола и дибутилфталата. В табл. 3 представлены результаты исследования.

Таблица 3

**мяние соотношения количеств растворителя и носителя на степень разделения смеси бутан — изопентан для разных растворителей:**

$L$=100 *см*; диаметр трубки 5 *мм*

| раство-ителя | $\frac{V_g}{s}$, *см* | | μ, *см* | | Δ*x*, *см* | $k_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | бутан | изопентан | бутан | изопентан | | |
| | | | Нитробензол | | | |
| 20 | 133 | 325 | 75 | 125 | 191 | 0,85 |
| 40 | 283 | 650 | 137 | 150 | 366 | 1,27 |
| 50 | 316 | 750 | 150 | 163 | 433 | 1,38 |
| 60 | 383 | 833 | 125 | 175 | 500 | 1,66 |
| 70 | 383 | 933 | 150 | 238 | 550 | 1,41 |
| 80 | 450 | 1050 | 165 | 300 | 600 | 1,29 |
| | | | Дибутилфталат | | | |
| 10 | 190 | 476 | 144 | 198 | 286 | 0,83 |
| 20 | 250 | 572 | 162 | 198 | 322 | 0,89 |
| 30 | 333 | 738 | 162 | 216 | 400 | 1,05 |
| 40 | 500 | 1144 | 180 | 216 | 643 | 1,62 |
| 50 | 572 | 1309 | 216 | 306 | 738 | 1,49 |
| 60 | 643 | 1465 | 252 | 432 | 779 | 1,13 |
| 70 | 715 | 1751 | 396 | 720 | 1037 | 0,92 |
| | | | Вазелиновое масло | | | |
| 10 | 250 | 600 | 125 | 163 | 350 | 1,24 |
| 20 | 350 | 850 | 137 | 187 | 500 | 1,54 |
| 30 | 533 | 1325 | 150 | 212 | 790 | 2,18 |
| 40 | 650 | 1600 | 287 | 550 | 950 | 1,13 |

Из таблицы видно, что для каждого растворителя имеется оптималь-ое соотношение между количествами растворителя и носителя. Мы ви-им, что для нитробензола оптимальный процент растворителя составля-ет 60%, для дибутилфталата 40% и для вазелинового масла 30%. По-ідимому, оптимальное соотношение между количествами растворителя носителя уменьшается с увеличением вязкости растворителя.

Влияние температуры. Расстояние между полосами в слое орбента, согласно уравнению (2), обратно пропорционально абсолютной емпературе. Поэтому целесообразно применение низких температур. днако диапазон применяемых температур обычно мал и температура мало казывается на разделении. Из уравнения (3) следует, что размазыва-ие полос в слое сорбента практически не зависит от температуры, так ак только коэффициент диффузии меняется с температурой и то не-начительно. В области молекулярной диффузии $D \sim \sqrt{T}$, а в области ідродинамического перемешивания $D$ не зависит от $T$. В области внут-енней диффузии, являющейся характерной для распределительной хро-атографии, эффективный коэффициент продольной диффузии обратно ропорционален коэффициенту внутренней диффузии. Так как с ростом емпературы увеличивается коэффициент внутренней диффузии, то шири-а полосы уменьшается с повышением температуры.

Для хорошо растворимых веществ уменьшение температуры влияет рицательно на разделение, так как из-за большого значения Г ши-ина полосы на выходной кривой возрастает и концентрация в макси-уме резко уменьшается. Поэтому в зависимости от природы разделя-мой смеси следует варьировать температуру [7,11]. Целесообразно в роцессе работы менять температуру колонки с тем, чтобы получить оп-мальное разделение за минимальное время.

Динамика поглощения. Как известно, ширина полос адсорбированного вещества μ определяется размазыванием, вызванны конечностью скорости сорбции, продольной диффузией, стеночным эф фектом.

Действие стеночного эффекта наиболее ярко выражается в зависимост динамики процесса от отношения длины слоя к сечению трубки. Есл

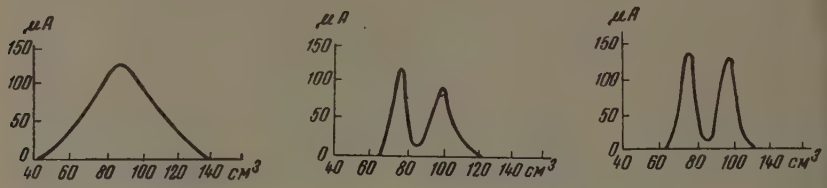



Рис. 1. Влияние $L/d$ на разделение смеси изобутан— бутан. *1*— $L = 27$ *см*, $d = 0{,}96$ *см* *2* — $L = 143$ *см*, $d = 0{,}41$ *см*; *3* — $L = 311$ *см*, $d = 0{,}3$ *см*

сравнить степень разделения на двух колонках одинаковой длины пр одинаковой линейной скорости, но при существенно различном сечени то при одинаковом количестве сорбированного вещества на 1 *см*² сорбен та, при отсутствии стеночного эффекта обе колонки должны разделят смеси совершенно одинаково. Это легко понять, если мысленно предста вить себе, что в слое большого сечения вырезан слой малого сечения Однако для распределительной хроматографии характерно значительн лучшее разделение в узких трубках, что показывает роль стеночног эффекта.

Была изучена зависимость полноты разделения от соотношения межд длиной слоя $L$ и диаметром трубки $d$. Для этой цели одно и то же количе ство сорбента засыпалось в трубк различной длины и различного сечения.

Таблица 4

**Влияние длины слоя на разделение смесей гексан—гептан и циклогексан— гептан:**

$a = 127$ *см/мин*; $t = 20$ °C; сорбент: диатомит + вазелиновое масло

| Смесь | $L$, *см* | $\Delta x$, *см* | $\frac{k_1}{\sqrt{L}}$ |
|---|---|---|---|
| Гексан — гептан | 35 | 4013 | 0,34 |
| | 70 | 6660 | 0,36 |
| Циклогексан—гептан | 20 | 1433 | 0,19 |
| | 70 | 3949 | 0,18 |

На рис. 1 представлены резуль таты исследования влияния вели чины $L/d$ на разделение смеси изобутан — бутан.

Из рисунка видно, что разде ление улучшается с увеличением значения $L/d$.

Большое значение для разделе ния смеси имеет длина слоя, та как при распределительной хро матографии отсутствует расши рение полос сорбированных ве ществ, вызываемое криволиней ностью изотерм, а диффузионное размазывание пропорционально $\sqrt{L}$ [уравнение (3)]. Увеличение длины слоя дает большие возможности для разделения близких веществ.

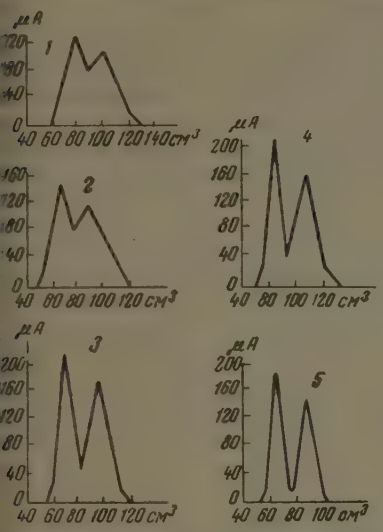
Разделительная способность растет с длиной слоя адсорбента, а значение $k_1/\sqrt{L}$ остается практически постоянным (табл. 4).

Была изучена зависимость полноты разделения от скорости проявления при распределительной хроматографии. Для этой цели была исследована степень разделения смесей углеводородов в зависимости от скорости проявления на диатомите с добавкой вазелинового масла или нитробензола. По мере уменьшения линейной скорости степень разделения улучшается (рис. 2).

Распределительная хроматография имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с проявительным методом.

Распределительная хроматография обладает дополнительными пара-
рами, которые можно варьировать. При разделении веществ,
ющих различную структуру, можно подобрать неподвижную фазу,
особную селективно задерживать отдельные компоненты.

На рис. 3 представлена в качестве примера выходная кривая разде-
ния смеси углеводородов от метана до бутилена на колонке, длиной 1000 *см*, заполненной диатомитом с добавкой 25% дибутилфталата от веса диатомита.




ис. 2. Зависимость полноты разделения
линейной скорости: *1*—α=380 *см/мин*;
— α =270 *см/мин*; *3*— α=103 *см/мин*;
— α = 81 *см/мин*; *5* —α = 54 *см/мин*

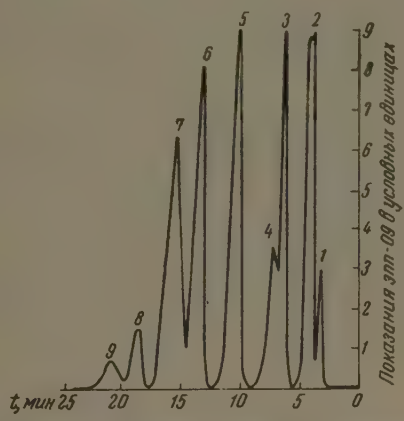
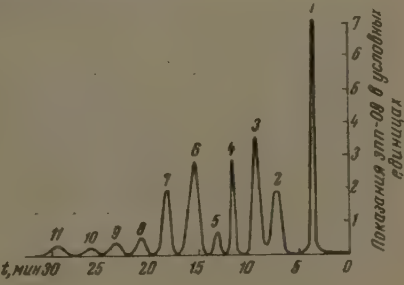



Рис. 3. Выходная кривая разделения смеси углеводородов: *1* — $CH_4$; *2*—$C_2H_4$+ +$C_2H_6$; *3* — $C_3H_8$; *4*—$C_3H_6$; *5* —*изо*-$C_4H_{10}$; *6* — *н* - $C_6H_{10}$; *7* — *изо*- $C_4H_8$; *8* — *транс*-2 - $C_4H_8$; *9* — *цис* - 2 - $C_4H_8$

Из рисунка видно, что при этих условиях плохо отделяются этан от
тилена и пропан от пропилена. Благодаря малому коэффициенту Генри
ля разделения низкокипящих веществ требуется применение колонок
льшой длины. Поэтому для разделения таких газов, как водород, окись
глерода, метан, редкие газы, этан, этилен, целесообразнее применение про-
вительного анализа с активированным углем в качестве адсорбента [12, 13] и хроматермографии [14].




ис. 4. Выходная кривая разделения
меси: *1* — $CH_4$; *2* — $C_2H_6$; *3* — $C_2H_4$;
— $C_3H_8$; *5* — $C_3H_6$; *6* — изо - $C_4H_{10}$;
— *н* - $C_4H_{10}$; *8* — *изо* - $C_4H_8$; *9* —
*транс*-2 - $C_4H_8$; *10* — *цис* - 2-$C_4H_8$;
*11* — *изо* - $C_5H_{12}$

Для анализа многокомпонентных смесей, содержащих одновременно низ-
окипящие газы и высшие углеводороды, целесообразно применять ком-
инацию хроматермографии и распределительной хроматографии. На рис.
представлена выходная кривая разделения такой смеси с применением
роматографической колонки длиной 70 *см*, содержащей 10 *г* силикаге-

ля АСМ, и колонки распределительной хроматермографии длиной 1000 *см* заполненной диатомитом с добавкой 25% дибутилфталата.

Автор выражает благодарность проф. А. А. Жуховицкому за ценны советы и интерес, проявленный к работе.

## ВЫВОДЫ

1. Дан анализ роли носителя и природы неподвижной фазы в распре делительной хроматографии. Показано, что наличие микропор в сорбент играет лишь отрицательную роль, тогда как присутствие макропор уве личивает скорость сорбции и улучшает разделительную способность ко лонки. Исследовано разделение смесей углеводородов с применением раз личных носителей (прокаленный силикагель, крупнопористый кирпич диатомит, крупнопористый силикагель АСК). Наилучшие результаты получены на диатомите.

2. Для разделения предельных углеводородов можно применять не полярные растворители типа вазелинового масла. Для отделения пре дельных углеводородов от непредельных следует применять полярны растворители, как, например, дибутилфталат и нитробензол.

3. Рассмотрены и экспериментально проверены условия разделения (соотношение между количествами носителя и растворителя, длина слоя сорбента, температура колонки, скорость проявления и др.). Результаты измерения характеризуются критериями разделительной способности

$$\frac{\Delta x}{\mu_1 + \mu_2} \text{ и } \frac{c_{\text{макс } 1} + c_{\text{макс } 2}}{c_{\text{мин}}}.$$

4. Из данных распределительной хроматографии рассчитаны теплоты растворения некоторых углеводородов в вазелиновом масле.

5. Ряд фактов (зависимость ширины полосы от температуры, скорости потока и др.) указывает на существенную роль внутренней диффузии в распределительной хроматографии. Ухудшение разделения с увеличением сечения колонки доказывает, что существенную роль в размазывании полос при распределительной хроматографии играет стеночный эффект.

Научно-исследовательский геологоразведочный нефтяной институт
Москва

Поступила
18.VII.1956

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Цвет, Труды Варшавского общества естествоиспытателей, отд. биологии, **14**, 20, 1903.
2. A. T. James a. A. J. P. Martin, Analyst, **77**, 315, 1952.
3. Ч. Н. Туницкий, Е. П. Чернева, Журн. физ. химии, **24**, 1350, 1950.
4. E. Glueckauf, Trans. Farad. Soc., **51**, 34, 1950.
5. Н. Н. Туницкий, ДАН, **99**, 577, 1954.
6. H. Röck, Chem. Eng.Techn., **28**, 489, 1956.
7. A. F. van de Craats, Anal. Chim. Acta, **14**, 136, 1956.
8. C. Phillips, Gas Chromatography, London, 1956.
9. A. B. Littlewood, C. S. G. Phillips, D. T. Price, Journ. Chem. Soc., 1420, 1955.
10. A. T. James a. A. J. P. Martin, Chimie analytique, **37**, 321, 1956.
11. M. P. Hoare a. J. H. Purnell, Trans. Farad. Soc., **52**, 222, 1956.
12. J. J. Janak, Сборник чехословацких химических работ, **19**, 684, 150, 1954.
13. Н. М. Туркельтауб, О. В. Золотарева, А. Г. Латухова, А. И. Карымова и Е. Р. Кальнина, Журн. физ. химии, **30**, 184, 1956.
14. А. А. Жуховицкий, О. В. Золотарева, В. А. Соколов и Н. М. Туркельтауб, ДАН, **77**, 5, 1951.

# THE PARTITION CHROMATOGRAPHIC METHOD FOR THE SEPARATION AND DETERMINATION OF HYDROCARBON GASES

*N. M. Turkeltaub (Moscow)*

Summary

The subject of this paper are theoretical and experimental investigations in to the main of partition gas chromatography.

The role of the carrier and of the nature of the fixed phase in this kind of chromato-aphic technique are analysed. Micropores in the sorbent are shown to produce a nega-e effect only, whereas macropores enhance the rate of sorption and improve the separa-n ability of the column. Among the carriers investigated (ignited silica gel, coarsely rous brick, diatomite, coarsely porous silica gel ACK), diatomite has been found to best. For the separation of saturated hydrocarbons non-polar solvents of the vaseline l type can be employed. To separate saturated hydrocarbons from unsaturated ones lar solvents, such as dibutyl phthalate or nitrobenzene, must be used.

The conditions for separation were considered and experimentally verified, viz., e ratio between the amounts of carrier and solvent, the length of the sorbent layer, e temperature of the column, the rate of chromatographic development, etc. The re-lts of the measurements are defined by separation power criteria, viz., the $\Delta x/(\mu_1+\mu_2)$ d $(c_{max_1}+c_{max_2})/c_{min}$ ratios.

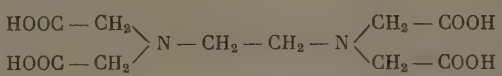
From partition chromatography data the heats of solution of some hydrocarbons in seline oil have been calculated.

An array of facts (the dependence of the band width on the temperature, rate of flow c.) testifies to the importance of internal diffusion in partition chromatography. e separation has been found to be unfavourably affected by increase in the column cross-ction area, which is evidence that the walls are an important factor in widening the nds.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ НЕСТОЙКОСТИ ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С ЭТИЛЕНДИАМИНОТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ С ПОМОЩЬЮ ИЗОТОПА $Ca^{45}$

*К. В. Астахов и М. Г. Фоменко*

Среди органических соединений, образующих внутрикомплексные соли с ионами металлов, особый интерес представляют соли этилендиаминотетрауксусной кислоты



Применение этилендиаминотетрауксусной кислоты и ее двунатриевой соли (называемой также трилоном *Б*, Верзеном и комплексоном III) позволяет решать ряд задач аналитической химии, а также ряд вопросов прикладного характера.

Свойства этилендиаминотетрауксусной кислоты были описаны Шварценбахом [1,2]. Пфейффер и Офферман [3] приготовили кальциевую и медную соли этой кислоты. Пфейффер и Симонс [4] описали кальциевую, стронциевую и бариевую соли. К. В. Астахов и Е. Д. Киселева [5] получили кальциевую, стронциевую, бариевую, кадмиевую и цинковую соли, произвели анализы и установили некоторые свойства этих солей.

Свойства солей железа описаны Шварценбахом и Геллером [6,7]; свойства солей молибдена, вольфрама, урана, ванадия описаны Пршибилем и Малатом [8].

Пршибиль и Кахарский [9] описали бериллиевую соль этилендиаминотетрауксусной кислоты.

Пршибиль, Кандела и Матиска [10] сделали обзор методов разделения металлов с применением двунатриевой соли этилендиаминотетрауксусной кислоты.

К. В. Астахов и В. Б. Вереникин [11] изучали соли никеля и кобальта. Шварценбах и Фрейтаг определили константы нестойкости ряда внутрикомплексных солей этилендиаминотетрауксусной кислоты [12].

Флашенка и Амин предложили способ объемного определения индия с использованием этилендиаминотетрауксусной кислоты [13].

В настоящей работе с помощью изучения обмена радиоактивного кальция между его комплексной солью с этилендиаминотетрауксусной кислотой и кальцием в обычных солях в водных растворах делается попытка определения некоторых свойств комплексных солей щелочноземельных металлов с этилендиаминотетрауксусной кислотой.

## ОБМЕН КАЛЬЦИЯ ИЗ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ С ЭТИЛЕНДИАМИНОТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ НА КАЛЬЦИЙ В ОБЫЧНЫХ СОЛЯХ

Для изучения обмена ионов кальция $Ca^{2+}$ на кальций в комплексных анионах $[CaY]^{-}$ (здесь и в дальнейшем символом Y обозначен кислотный остаток этилендиаминотетрауксусной кислоты $H_4C_{10}H_{12}O_8N_2$) готовились растворы комплексной соли $Na_2[CaY]$, содержащей радиоактивный изотоп кальция с массовым числом 45, и растворы хлористого кальция. Определенные объемы этих растворов смешивались и по прошествии того или иного промежутка времени около 50% не связанного в комплексное соединение кальция осаждалось титрованным раствором соды в виде карбоната.

Осадок карбоната отфильтровывался, через нутч № 4, тщательно промывался и на фильтре растворялся соляной кислотой избыток, которой затем нейтрализовался

аствором аммиака. Затем производились измерения активностей полученных раство-ов которые предварительно разбавлялись водой до одинаковых объемов.

Активности полученных растворов именуются в дальнейшем «активность филь-ата» и «активность осадка». Одновременно измерялась активность раствора, получен-ого разбавлением такого же количества исходного раствора $Na_2[Ca^*Y]$, как и в новном опыте по обмену, до обмена, равного тем объемам, до которых разбавлялись мльтрат и раствор осадка. Активность раствора, полученного таким образом, в даль-ейшем именуется «активность исходного раствора». Поскольку количество радиоак-ивного изотопа в пределах одного опыта практически не изменяется, то активность исходного раствора должна равняться сумме активностей фильтрата и осадка.

Для проверки результатов описанных выше опытов готовились растворы хлори-стого кальция, содержащие радиоактивный изотоп $Ca^{45}$ и натриевую соль кальций-этилендиаминотетраукусной кислоты. Методика исследования обмена в этом случае аналогична вышеописанной.

Осадитель брали с недостатком для того, чтобы снизить влияние изменения кон-центрации ионов $Ca^{2+}$ на диссоциацию ионов $[CaY]^{2-}$ и уменьшить искажения, вноси-ые этими явлениями в картину обмена. Активность всех растворов измерялась в тандартных условиях.

Ввиду того что по условиям исследования в качестве радиоактивного индикатора ыл применен изотоп с мягким $\beta$-излучением, для определения активности были ис-ользованы водные растворы солей кальция. Во всех случаях исследуемый раствор объеме 1,5 *мл* помещали в кювету, размером $30 \times 17 \times 3{,}0$ *мм*$^2$. Так как толщина вод-ого слоя в кювете была в 5 раз больше слоя полного поглощения для излучения $Ca^{45}$, о колебания в объеме наливаемого раствора не сказывались на определении величи-ы активности препарата.

Специально поставленными опытами было установлено, что в пределах концен-раций, применявшихся в настоящей работе, активность раствора и концентрация она кальция, меченного радиоактивным изотопом, находятся в линейной зависи-ости. Это дало возможность определять концентрацию кальция в растворе с помощью змерения активности соответствующего препарата (в тех случаях, когда изотопный остав кальция был постоянным).

Навеска очищенной и высушенной при температуре 90° до постоянного веса дву-атриевой соли этилендиаминотетраукусной кислоты растворялась в воде и к рас-вору добавлялась навеска карбоната кальция — носителя радиоактивного изотопа. оотношение количеств двунатриевой соли и карбоната кальция бралось таким, чтобы вунатриевая соль была в избытке. Затем к раствору добавлялось избыточное коли-ество свежеосажденного карбоната кальция, и раствор с осадком нагревался до пре-ращения выделения углекислого газа. Нерастворившийся карбонат кальция отде-ялся фильтрованием. Промывные воды присоединялись к фильтрату и получившийся аствор доводился водой до объема в 0,5 *л*. Таким образом, был получен 0,056 *M* рас-вор натриевой соли кальцийэтилендиаминотетраукусной кислоты, меченной радио-ктивным изотопом*. Следует отметить, что отфильтрованный осадок карбоната каль-ия содержал около 8% всего использованного радиоактивного изотопа, что свидетель-твует об обмене, имевшем место в системе $Na_2[CaY]$ (раствор) — $CaCO_3$ (осадок).

По аналогичной методике был приготовлен раствор $Na_2[CaY]$, не содержащий ра-иоактивного изотопа.

Для проверки правильности методики приготовления растворов внутрикомплекс-ой соли был произведен следующий опыт: небольшая навеска двунатриевой соли тилендиаминотетраукусной кислоты растворялась в воде, в раствор вносился изби-ок карбоната кальция, меченного радиоактивным изотопом; после фильтрации объем аствора доводился до 50 *мл*.

Концентрация его, как и в описанных выше случаях, определялась по величине авески $Na_2H_2Y$. Кроме того, готовился раствор хлористого кальция путем раство-ения в соляной кислоте навески того же препарата радиоактивного карбоната каль-ия; активности полученных растворов определялись в стандартных условиях. Имея виду, что удельная активность соединений кальция одна и та же, была вычислена онцентрация раствора комплексной соли. Эта величина отличалась от вычисленной о величине навески $Na_2H_2Y$ на 2,6%. Такая ошибка может быть отнесена за счет по-решности в измерении активности.

Раствор хлористого кальция, меченного изотопом $Ca^{45}$, готовился растворением авески карбоната кальция, меченного радиоизотопом, в 2*N* HCl. Полученный раствор ипятился до прекращения выделения $CO_2$ и фильтровался. Фильтрат с промывными одами нейтрализовался 0,1 *N* $NH_4OH$ до объема в 500 *мл*. Полученный раствор имел онцентрацию 0,0588 *моль/л*. Был приготовлен 0,741 *M* раствор хлористого кальция, е содержащий $Ca^{45}$.

В качестве количественной оценки обмена было принято нахождение тносительной удельной активности в том или ином кальциевом соедине-

* Для обозначения соединений кальция, меченных радиоизотопом, в случае, сли необходимо отличить их от обычных соединений кальция, употребляется знак а*, например $Na_2[Ca^*Y]$.

нии по сравнению с удельной активностью при равномерном распределении активности между всеми формами кальциевых соединений в растворе.

Здесь, как и в дальнейшем, удельной активностью считается активность, отнесенная к грамм-атому элемента.

Поэтому задача экспериментального изучения обмена заключается в нахождении удельной активности кальция в различных его соединениях, содержащихся в растворах.

Временем обмена обозначен промежуток времени, прошедший с момента смешения растворов солей кальция до приливания 0,1 *М* раствора соды.

Температура, при которой проводились опыты, колебалась в пределах 16—18° за исключением одного опыта (табл. 1), когда осаждение проводилось при 60° для получения крупнокристаллического осадка.

Таблица 1

**Обмен между стабильным кальцием в обычных солях и радиоактивным кальцием во внутрикомплексной соли**

(активность измерена для растворов, доведенных разбавлением до 50 *мл*)

| Время обмена, *t* | Смешиваемые растворы содержат | | Осаждается $Ca^{2+}$, *г-ион* | Активность, *имп/мин* | | | Потеря активности $\frac{a_0-(a_1+a_2)}{a_0}100$, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $[CaY]^{2-}$, *г-ион* | $Ca^{2+}$, *г-ион* | | исходного раствора, $a_0$ | фильтрата, $a_1$ | осадка, $a_2$ | |
| 10 мин. | 0,000563 | 0,000371 | 0,000100 | 3260 | 2603 | 222 | 11,5 |
| 7 суток | 0,000563 | 0,000371 | 0,000100 | 3260 | 2880 | 238 | 1,9 |
| 10 мин.* | 0,000563 | 0,000742 | 0,000400 | 1181 | 810 | 352 | 1,6 |

* Для получения крупнокристаллического осадка осаждение проводилось при 60°.

Показателем происшедшего полного обмена является равномерное распределение радиоактивного изотопа между всеми формами кальциевых соединений в каждом отдельном опыте (табл. 2).

Таблица 2

**Обмен между радиоактивным кальцием в обычных солях и стабильным кальцием во внутрикомплексной соли**

| Время обмена, *t* мин. | Смешиваемые растворы содержат | | Осаждается $Ca^{2+}$, *г-ион* | Активность, *имп/мин* | | | Потеря активности $\frac{a_0-(a_1+a_2)}{a_0}\cdot 100$, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $[CaY]^{2-}$ *г-ион* | $Ca^{2+}$, *г-ион* | | исходного раствора $a_0$ | фильтрата, $a_1$ | осадка, $a_2$ | |
| 2,5 | 0,000258 | 0,000294 | 0,000200 | 1980 | 1385 | 501 | 4,8 |
| 4,5 | 0,000258 | 0,000294 | 0,000200 | 1980 | 1364 | 490 | 6,9 |
| 6,5 | 0,000258 | 0,000294 | 0,000200 | 1980 | 1365 | 512 | 5,2 |
| 8,5 | 0,000258 | 0,000294 | 0,000200 | 1980 | 1405 | 511 | 3,2 |
| 10,5 | 0,000258 | 0,000294 | 0,000200 | 1980 | 1346 | 518 | 5,9 |
| 12,5 | 0,000258 | 0,000294 | 0,000200 | 1980 | 1383 | 492 | 4,0 |
| 19,5 | 0,000258 | 0,000294 | 0,000200 | 1980 | 1360 | 512 | 5,5 |

Примечание. Активность измерена для растворов, доведенных разбавлением до 100 *мл*.

Таким образом, в случае полного обмена, отношение активности, обусловленной нахождением в растворе какого-либо соединения кальция, к концентрации или количеству этого вещества в растворе (удельная активность) должно быть постоянным для всех соединений кальция, участвующих в обмене.

Соответствующие вычисления удельных активностей представлены в бл. 3 и 4. Удельная активность исходного раствора вычислена как от-

Таблица 3

**Обмен между стабильным кальцием в обычных солях и радиоактивным кальцием во внутрикомплексной соли**

| Удельная активность исходного раствора, $\gamma_0$ | Удельная активность фильтрата, $\gamma_1$ | $\gamma_1/\gamma_0$ | Удельная активность осадка, $\gamma_2$ | $\gamma_2/\gamma_0$ |
|---|---|---|---|---|
| $3,44 \cdot 10^6$ | $3,55 \cdot 10^6$ | 1,02 | $2,22 \cdot 10^6$ | 0,65 |
| $3,44 \cdot 10^6$ | $4,10 \cdot 10^6$ | 1,19 | $2,38 \cdot 10^6$ | 0,69 |
| $0,908 \cdot 10^6$ | $0,905 \cdot 10^6$ | 0,998 | $0,88 \cdot 10^6$ | 0,97 |

Таблица 4

**Обмен между радиоактивным кальцием в обычных солях и стабильным кальцием во внутрикомплексной соли**

| Удельная активность исходного раствора, $\gamma_0$ | Удельная активность фильтрата, $\gamma_1$ | $\gamma_1/\gamma_0$ | Удельная активность осадка, $\gamma_2$ | $\gamma_2/\gamma_0$ |
|---|---|---|---|---|
| $3,59 \cdot 10^6$ | $4,45 \cdot 10^6$ | 1,24 | $2,51 \cdot 10^6$ | 0,70 |
| $3,59 \cdot 10^6$ | $4,40 \cdot 10^6$ | 1,23 | $2,45 \cdot 10^6$ | 0,68 |
| $3,59 \cdot 10^6$ | $4,36 \cdot 10^6$ | 1,21 | $2,56 \cdot 10^6$ | 0,71 |
| $3,59 \cdot 10^6$ | $4,51 \cdot 10^6$ | 1,25 | $2,56 \cdot 10^6$ | 0,71 |
| $3,59 \cdot 10^6$ | $4,27 \cdot 10^6$ | 1,19 | $2,59 \cdot 10^6$ | 0,72 |
| $3,59 \cdot 10^6$ | $4,46 \cdot 10^6$ | 1,24 | $2,46 \cdot 10^6$ | 0,68 |
| $3,59 \cdot 10^6$ | $4,34 \cdot 10^6$ | 1,21 | $2,56 \cdot 10^6$ | 0,71 |

ошение активности исходного раствора к общему содержанию соедине-ий кальция в системе.

Таким образом, обмен радиоактивного кальция на стабильный между омплексным соединением кальция с этилендиаминотетрауксусной кисло-ой и кальцием в обычных солях осуществляется почти нацело. Откло-ения результатов опытов от теоретически вычисленных данных находят ебе объяснение в неполноте осаждения кальция в приведенных усло-иях. Кроме того, обмен совершается практически мгновенно, что свиде-ельствует о некоторой нестойкости комплексного соединения кальция этилендиаминотетрауксусной кислотой.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ НЕСТОЙКОСТИ ИОНА $[CaY]^{2-}$

Определение константы нестойкости иона $[CaY]^{2-}$ проводилось путем изучения заимодействия раствора натриевой соли кальцийэтилендиаминотетрауксусной кис-оты, содержащей радиоактивный кальций, и раствора оксалата аммония. Предвари-ельными опытами было установлено, что раствор оксалата аммония, в отличие от арбоната, выделяет из раствора $Na_2[CaY]$ осадок оксалата кальция. Поэтому была ринята следующая методика: растворы указанных солей смешивались, осадок ок-алата кальция отфильтровывался, промывался (промывные воды присоединялись фильтрату) и растворялся в соляной кислоте; полученные растворы разбавлялись 100 *мл* каждый. Активность исходного раствора (в соответствующем разбавлении) полученных растворов определялась в стандартных условиях.

Так как в описанных условиях изотопный состав кальция не ме-ется, то, зная активность раствора какой-либо соли кальция, можно, при звестной удельной активности, вычислить концентрацию этой соли. то дает возможность, используя данные опыта и некоторые постоянные еличины (например, произведение растворимости $CaC_2O_4$), вычислить онстанту нестойкости для комплексного аниона кальцийэтилендиами-отетрауксусной кислоты $[CaY]^{2-}$.

Суммарный объем сливаемых растворов составлял 20 *мл*.

Опыты производились при 18°С. Все растворы перед измерением активности приводились к объему 100 *мл* каждый.

Таблица 5

**Определение константы нестойкости комплексного иона $[Ca^*Y]^{2-}$**

| Смешиваемые растворы содержат | | Активность, *имп/мин* | | | Потеря активности, % |
|---|---|---|---|---|---|
| $[CaY]^{2-}$ *г-ион* | $(C_2O_4)^{2-}$ *г-ион* | исходного раствора, $a_0$ | фильтрата, $a_1$ | осадка, $a_2$ | |
| $5{,}63\cdot10^{-4}$ | $5{,}26\cdot10^{-4}$ | 421 | 370,5 | 43,5 | 1,69 |
| $5{,}63\cdot10^{-4}$ | $5{,}26\cdot10^{-4}$ | 421 | 370,5 | 44,5 | 1,45 |

Для вычисления численного значения величины константы нестойкости комплексного аниона $[CaY)^{2-}$ необходимо рассмотреть те соотношения между количествами компонентов, которые обусловливают равновесие в системе, т. е. равновесие между находящимися в растворе солями кальцийэтилендиаминотетрауксусной кислоты и щавелевой кислоты, с одной стороны, и осадком оксалата кальция — с другой. При этом ввиду того, что в опытах использовались растворы со сравнительно малыми концентрациями, в расчетах вместо активностей* соответствующих соединений используются величины их концентраций.

При смешивании растворов $Na_2[Ca^*Y]$ и $(NH_4)_2C_2O_4$ в растворе над осадком $CaC_2O_4$ устанавливается система равновесий:

$$[CaY]^{2-} \rightleftarrows Ca^{2+} + Y^{4-} \qquad (I)$$

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightleftarrows CaC_2O_4 \text{ (осадок)}. \qquad (II)$$

Указанные равновесия определяются следующими соотношениями между концентрациями веществ, участвующих в них:

$$ПР_{CaC_2O_4} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = 1{,}78\cdot10^{-9}**; \qquad (1)$$

$$K_{[CaY]^{2-}} = \frac{[Ca^{2+}][Y^{4-}]}{[[CaY]^{2-}]}. \qquad (2)$$

В оба выражения входит одна и та же величина — равновесная концентрация ионов кальция в растворе $[Ca^{2+}]$.

Для указанной системы можно также написать ряд соотношений между численными величинами, характеризующими находящиеся в равновесии компоненты, и количествами определенных соединений, находящимися в системе в целом:

$$m_Y^{(0)} = m_Y^{(1)} + m_Y^{(3)}. \qquad (3)$$

где $m_Y^{(0)}$ — количество этилендиаминотетрауксусной кислоты, выраженное в *г-ионах*, находящееся в системе; $m_Y^{(1)}$ — количество той же кислоты, содержащейся в системе в виде ионов $Y^{4-}$ (*г-ион*), а также $HY^{3-}$ и $H_2Y^{2-}$ (*г-ион*);

$m_Y^{(2)}$ — количество той же кислоты, содержащейся в системе в виде ионов $[CaY]^{2-}$ (*г-ион*);

$$m_щ^{(0)} = m_щ^{(1)} + m_щ^{(2)}, \qquad (4)$$

где $m_щ^{(0)}$ — количество щавелевой кислоты, выраженное в *г-ионах*, находящееся в системе; $m_щ^{(1)}$ — количество той же кислоты, содержащейся в виде

* Здесь под активностью подразумевается термодинамическое значение этого слова.

** Лурье, Расчетные и справочные таблицы для химиков, Госхимиздат, 1947 г.

ионов $C_2O_4^{2-}$ (*г-ион*); $m_{щ}^{(2)}$ — количество той же кислоты, содержащейся виде осадка $CaC_2O_4$ (*г-ион*):

$$m_{к}^{(0)} = m_{к}^{(1)} + m_{к}^{(2)} + m_{к}^{(3)}, \tag{5}$$

е $m_{к}^{(0)}$ — общее количество кальция, выраженное в *г-ионах*, содержаеся в системе; $m_{к}^{(1)}$ — количество кальция, находящееся в системе виде ионов $Ca^{2+}$ (*г-ион*); $m_{к}^{(2)}$ — количество кальция, находящееся в сиеме в виде ионов $[CaY]^{2-}$ (*г-ион*); $m_{к}^{(3)}$ — количество кальция, находяеся в системе в виде осадка $CaC_2O_4$ (*г-ион*);

$$m_{Y}^{(2)} = m_{к}^{(2)}; \tag{6}$$

$$m_{щ}^{(2)} = m_{к}^{(2)}. \tag{7}$$

Так как в описываемых опытах удельная активность растворов солей альция остается постоянной на протяжении всего опыта, а растворы меют одинаковый объем, можно написать ряд выражений, характеруюцих взаимоотношения между численными значениями активностей, бусловленных наличием различных форм соединений кальция в растворах:

$$a_0 = a_1 + a_2, \tag{8}$$

де $a_0$ — активность исходного раствора, т. е. активность растворенного 100 *мл* такого же количества $Na_2[CaY]$, как и взятого для опыта; и $a_2$ — активности фильтрата и осадка:

$$a_1 = a_1' + a_1''; \tag{9}$$

де $a_1'$ — активность, связанная с наличием радиоактивного кальция ионах $[CaY]^{2-}$; $a_1''$ — активность, связанная с наличием радиоактивного альция в виде свободных ионов $Ca^{2+}$.

Как показали расчеты, величиной $a_1''$ можно пренебречь; тогда:

$$a_1 = a_1'. \tag{9a}$$

Из постоянства удельной активности следует:

$$m_{к}^{(2)} = a_1' \frac{m_{к}^{(0)}}{a_0} = \frac{a_1'}{\gamma_0}; \tag{10}$$

$$m_{к}^{(3)} = \frac{a_2}{\gamma_0}. \tag{10a}$$

Решая выписанные выше уравнения совместно и учитывая, что количества азличных соединений растворены в одинаковых по величине объемах, олучим следующие выражения для величин, входящих в соотношеие (2):

$$[Ca^{2+}] = \frac{1}{50} \frac{ПР_{CaC_2O_4}}{\left(m_{щ}^{(0)} - \frac{a_2}{\gamma_0}\right)}; \quad [Y^{4-}] = 50\left(m_{Y}^{(0)} - \frac{a_1'}{\gamma_0}\right)\times; \quad [[CaY]^{2-}] = 50\,\frac{a_1}{\gamma_0}.$$

Здесь множитель $^1/_{50}$ появляется потому, что при сливании двух растворов по 10 *мл* каждый образовался общий раствор объемом $^1/_{50}$ *л*. Таким образом, выражение для константы нестойкости принимает вид:

$$K_{[CaY]^{2-}} = \frac{\frac{ПР_{CaC_2O_4}}{\left(m_{Y}^{(0)} - \frac{a_2}{\gamma_0}\right)} \cdot \left(m_{щ}^{(0)} - \frac{a_1}{\gamma_0}\right)}{50\,\frac{a_1}{\gamma_0}}. \tag{11}$$

После подстановки численных значений величин, входящих в выражение (11) получим численное значение константы нестойкости:

$$K^{(\text{средн})}_{[CaY]^{2-}} = 0{,}49 \cdot 10^{-11}.$$

В выражение для константы нестойкости комплексного аниона $[CaY]^{-2}$ входит концентрация аниона этилендиаминотетрауксусной кислоты $[Y^{4-}]$.

Из данных опыта можно вычислить общую концентрацию всех анионов, образованных этилендиаминотетрауксусной кислотой (исключая комплексные анионы $[CaY]^{2-}$):

$$C_Y = \frac{1}{50}\left(m_Y^{(0)} - \frac{a_1}{\gamma_0}\right), \quad \text{но} \quad C_Y \neq [Y^{4-}].$$

Это объясняется тем, что ион $Y^{4-}$ участвует в равновесных реакциях

$$Y^{4-} + H_2O \rightleftarrows HY^{3-} + OH^-$$

и

$$HY^{3-} + H_2O \rightleftarrows H_2Y^{2-} + OH^-.$$

По данным Шварценбаха [1,2], для равновесий

$$H_2Y^{2-} \rightleftarrows H^+ + HY^{3-} \quad \text{и} \quad HY^{3-} \rightleftarrows H^+ + Y^{4-}$$

можно написать

$$K_3 = \frac{[H^+]\,[HY^{3-}]}{[H_2Y^{2-}]} = 10^{-6{,}161}$$

$$K_4 = \frac{[H^+]\,[Y^{4-}]}{[HY^{3-}]} = 10^{-10{,}262}$$

Из написанных равенств следует

$$[H_2Y^{2-}] = \frac{[H^+]^2\,[Y^{4-}]}{K_3K_4} \quad \text{и} \quad [HY^{3-}] = \frac{[H^+]\,[Y^{4-}]}{K_4}.$$

При pH раствора, равном 7, $[H^+] = 10^{-7}$; тогда

$$[HY^{3-}] = \frac{10^{-7}}{10^{-10{,}262}}\,[Y^{4-}] = [Y^{4-}] \cdot 10^{3{,}262}$$

и

$$[H_2Y^{2-}] = \frac{10^{-14}}{10^{-6{,}161} \cdot 10^{-10{,}262}}\,[Y^{4-}] = [Y^{4-}] \cdot 10^{2{,}423}.$$

На 1 *г-ион* $Y^{4-}$ приходится: $HY^{3-}$ $1{,}8 \cdot 10^3$ *г-иона* и $H_2Y^{2-}$ $2{,}5 \cdot 10^2$ *г-иона*. Всего $20{,}5 \cdot 10^2$ *г-ионов* $HY^{3-}$ и $H_2Y^{2-}$. Тогда $[Y^{4-}] = \frac{1}{50}\left(m_Y^{(0)} - \frac{a_1}{\gamma_0}\right)\varkappa$, где $\varkappa = \frac{1}{20{,}5 \cdot 10^{-2}}$.

## ОБМЕН КАЛЬЦИЯ ИЗ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ С ЭТИЛЕНДИАМИНОТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ НА СТРОНЦИЙ В ОБЫЧНОЙ СОЛИ

Для изучения обмена, протекающего в системе

$$[Ca^*Y]^{2-} + Sr^{2+} \rightleftarrows [SrY]^{2-} + Ca^{*2+},$$

была разработана методика, связанная с использованием радиоактивного изотопа кальция $Ca^{45}$. Определенные объемы растворов натриевой соли кальцийэтилендиаминотетрауксусной кислоты (содержащей радиоактивный изотоп) и хлористого стронция сливались, и по прошествии некоторого времени, при перемешивании, к смеси добавлялся определенный объем раствора соды, причем в количестве, достаточном для полного осаждения всего кальция и всего стронция, находящихся в растворе. Осадок после 1,5-часового стояния отфильтровывался, промывался и растворялся в соляной кислоте. Фильтрат и раствор осадка, а также третий раствор, полученный разбавлением такого же количества раствора $Na_2[Ca^*Y]$, как и взятый для опыта по обмену, доводились разбавлением до одинаковых объемов. Активности полученных таким образом растворов (называемых в дальнейшем для краткости активностями фильтрата, осадка и исходного раствора) определялись с помощью торцевого счетчика в стандартных условиях. Такая методика позволяет определить количество кальция, находящегося в смеси с солями стронция, без разделения кальция и стронция, так как кон-

трация соли кальция может быть вычислена по величине активности раствора, со-жащего эту соль. На основании полученных таким образом данных можно сравнить жду собой константы нестойкости комплексных соединений кальция и стронция тилендиаминотетрауксусной кислотой.

В опыте был применен раствор хлористого стронция с концентрацией 0366 *моль/л*, раствор $Na_2[Ca^*Y]$ с концентрацией 0,0563 *моль/л* и 0,1 *M* $a_2CO_3$.

Результаты опыта приведены в табл. 6.

Таблица 6

| ремя мена, нас. | Смешиваемые растворы содержат | | Вводимый осадитель содержит | Активность *имп/мин* | | | Потеря активности $\frac{a_0(a_1+a_2)}{a^0}\cdot 100$, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $[CaY]^{2-}$, *г-ион* | $Sr^{2+}$, *г-ион* | $CO_3^{2-}$, *г-ион* | исходного раствора, $a_0$ | фильтрата, $a_1$ | осадка, $a_2$ | |
| 20 | $5{,}63\cdot10^{-4}$ | $3{,}66\cdot10^{-3}$ | $1{,}00\cdot10^{-3}$ | 835 | 725 | 149 | 4,7 |

Реакцию обмена можно представить следующим уравнением:

$$[Ca^*Y]^{2-} + Sr^{2+} \rightleftarrows [SrY]^{2-} + Ca^{*2+}.$$

На основании этого уравнения можно заключить, что в результате мена в растворе одновременно присутствуют как комплексные ионы $aY]^{2-}$, так и комплексные ионы $[SrY]^{2-}$. Для каждого из них можно на-сать выражение для соответствующей константы нестойкости:

$$K_{[CaY]^{2-}} = \frac{[Ca^{2+}][Y^{4-}]}{[[CaY]^{2-}]}, \quad K_{[SrY]^{2-}} = \frac{[Sr^{2+}][Y^{4-}]}{[[SrY]^{2-}]}.$$

сли взять отношение этих двух констант, то имея в виду, что концентра-я ионов $Ca^{2+}$ равна концентрации ионов $[SrY]^{2-}$ (приближенно), мож-написать:

$$\frac{K_{[CaY]^{2-}}}{K_{[SrY]^{2-}}} = \frac{[Ca^{2+}]^2}{[[CaY]^{2-}][Sr^{2+}]}.$$

се участвующие в этом выражении величины могут быть вычислены по кспериментальным данным об активностях в растворе и осадке.

Выразим концентрации через соответствующие активности*.

Если иметь в виду, что удельная активность кальция остается в усло-ях опыта величиной постоянной, то тогда, обозначив активности со-инений буквой *a* с соответствующими индексами, можно представить онцентрации следующим образом:

$$[Ca^{2+}] = \frac{a_{Ca^{2+}}}{\gamma}; \quad [[CaY]^{2-}] = \frac{a_{[CaY]^{2-}}}{\gamma}; \quad [Sr^{2+}] = c_{Sr^{2+}} - \frac{a_{Ca^{2+}}}{\gamma},$$

ie $\gamma$ — активность исходного раствора, отнесенная к его концентрации; $c_{Sr^{2+}}$ — начальная концентрация ионов $Sr^{2+}$ в растворе.

С помощью введенных обозначений отношение констант нестойкости ожно представить в виде:

$$\frac{K_{[CaY]^{2-}}}{K_{[SrY]^{2-}}} = \frac{\dfrac{a^2_{Ca^{2+}}}{\gamma^2}}{\dfrac{a_{[CaY]^{2-}}}{\gamma}\left(c_{Sr^{2+}} - \dfrac{a_{Ca^{2+}}}{\gamma}\right)} = \frac{a^2_{Ca^{2+}}}{a_{[CaY]^{2-}}(c_{Sr^{2+}}\gamma - a_{Ca^{2+}})}.$$

* Здесь, как и выше, в расчетах вместо активностей (в термодинамическом смысле) рименены концентрации.

Таким образом, для сравнения констант нестойкости необходимо выполнить вычисления, подставив в выражение для отношения констант соответствующие активности, в частности, вместо $a_{Ca^{2+}}$ — активность осадка, вместо $a_{[CaY]^{2-}}$ — активность фильтрата. Тогда

$$\frac{K_{[CaY]^{2-}}}{K_{[SrY]^{2-}}} = \frac{(a_2)^2}{a_1\left(c_{Sr^{2+}}\frac{a_0}{c_0} - a_2\right)},$$

где $a_0$ и $c_0$ — соответственно активность и концентрация исходного раствора.

Подставляя численные значения, получим

$$\frac{K_{[CaY]^{2-}}}{K_{[SrY]^{2-}}} = 0{,}0780.$$

Константу нестойкости комплексного иона $[SrY]^{2-}$ можно оценить как $0{,}63\cdot10^{-10}$.

## ОБМЕН КАЛЬЦИЯ ИЗ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ С ЭТИЛЕНДИАМИНОТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ НА БАРИЙ В ОБЫЧНОЙ СОЛИ

Для изучения обмена, протекающего в системе

$$[Ca^*Y]^{2-} + Ba^{2+} \rightleftarrows [BaY]^{2-} + Ca^{*2+},$$

применялась методика, аналогичная описанной выше. В опыте применялся раствор хлористого бария с концентрацией 0,0500 *моль/л* и раствор $Na_2[Ca^*Y]$ с концентрацией 0,0563 *моль/л*. Осаждение производилось с помощью 0,1 *M* $Na_2CO_3$. Техника измерения активности препаратов, содержащих $Ca^{45}$, аналогична описанной выше.

Результаты опыта сведены в табл. 7.

Таблица 7

| Время обмена, час | Смешиваемые растворы содержат | | Вводится $CO_3^{2-}$, *г-ион* | Активность растворов *имп/мин* | | | Потеря активности $\frac{a_0(a_1+a_2)}{a_0}\cdot100$, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $[CaY]^{2-}$, *г-ион* | $Ba^{2+}$, *г-ион* | | исходного раствора, $a_0$ | фильтрата, $a_1$ | осадка, $a_2$ | |
| 20 | $5{,}63\cdot10^{-4}$ | $5{,}00\cdot10^{-4}$ | $1{,}00\cdot10^{-3}$ | 835 | 682 | 128 | 3 |

Полученные в настоящем опыте данные приводят к следующим значениям для отношения констант нестойкости комплексных ионов $[CaY]^{2-}$ и $[BaY]^{2-}$ и величины константы нестойкости для иона $[BaY]^{2-}$:

$$\frac{K_{[CaY]^{2-}}}{K_{[BaY]^{2-}}} = 0{,}0392; \quad K_{[BaY]^{2-}} = 1{,}25\cdot10^{-10}$$

## ОБМЕН КАЛЬЦИЯ ИЗ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ С ЭТИЛЕНДИАМИНОТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ НА МАГНИЙ В ОБЫЧНОЙ СОЛИ

Для изучения обмена, протекающего в системе

$$[Ca^*Y]^{2-} + Mg^{2+} \rightleftarrows [MgY]^{2-} + Ca^{*2+},$$

использовалась методика, аналогичная описанной выше.

В опыте применялся раствор хлористого магния с концентрацией 0,0493 *моль/л* и раствор $Na_2[Ca^*Y]$ с концентрацией 0,0563 *моль/л*. Осаждение производилось с помощью 0,1 *M* $Na_2CO_3$.

Результаты опыта представлены в табл. 8.

Таблица 8

| Время смешивания, час | Смешиваемые растворы содержат | | Вводится $CO_3^{2-}$, г-ион | Активность имп/мин | | | Потеря активности $\frac{a_0(a_1+a_2)}{a_0}\cdot 100$, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $[CaY]^{2-}$, г-ион | $Mg^{2+}$, г-ион | | исходного раствора, $a_0$ | фильтрата, $a_1$ | осадка, $a_2$ | |
| 20 | $5,63\cdot 10^{-4}$ | $4,93\cdot 10^{-4}$ | $1,00\cdot 10^{-3}$ | 835 | 725 | 107 | 0,36 |

Полученные в настоящем опыте данные после обработки их в соответствии с рассуждениями, приведенными ранее, дают следующие значения для отношения констант нестойкости комплексных соединений металлов с этилендиаминотетрауксусной кислотой и величины константы нестойкости для иона $[MgY]^{2-}$:

$$\frac{K_{[CaY]^{2-}}}{K_{[MgY]^{2-}}} = 0,0253; \quad K_{[MgY]^{2-}} = 1,95\cdot 10^{-10}.$$

## ВЫВОДЫ

1. Установлен факт обмена кальция из растворенного в воде внутрикомплексного его соединения с этилендиаминотетрауксусной кислотой с кальцием в обычных солях; при этом обмен протекает полностью и практически равновесие устанавливается мгновенно.

2. Установлен обмен кальция во внутрикомплексном соединении с этилендиаминотетрауксусной кислотой на щелочноземельные металлы и магний, присутствующие в растворе в форме обычных солей.

3. На основании исследования обмена установлена численная связь между константами нестойкости внутрикомплексных соединений магния, кальция, стронция и бария с этилендиаминотетрауксусной кислотой, определена константа нестойкости для кальциевого соединения и вычислены соответствующие константы для стронциевого, бариевого и магниевого соединений:

$$K_{[CaY]^{2-}} = 0,49\cdot 10^{-11}, \; K_{[SrY]^{2-}} = 0,63\cdot 10^{-10}, \; K_{[BaY]^{2-}} = 1,25\cdot 10^{-10},$$

$$K_{[MgY]^{2-}} = 1,95\cdot 10^{-10}.$$

4. Логарифмы обратных величин констант нестойкости комплексных ионов соответственно равны:

$$pK_{[CaY]^{2-}} = 11,31; \; pK_{[SrY]^{2-}} = 10,18; \; pK_{[BaY]^{2-}} = 9,92 \text{ и } pK_{[MgY]^{2-}} = 9,72.$$

Сопоставление этих данных с данными Шварценбаха $pK_{[CaY]^{2-}} = 10,59$; $pK_{[SrY]^{2-}} = 8,63$; $pK_{[BaY]^{2-}} = 7,76$ и $pK_{[MgY]^{2-}} = 8,69$, показывает существенные их расхождения.

## ЛИТЕРАТУРА


1. G. Schwarzenbach, Helv. chim. Acta, 31, 1029, 1948.
2. G. Schwarzenbach, Helv. chim. Acta, 30, 1798, 1947.
3. Pfeiffer u. Ackerman, Offerman, Ber. 75, I, 1942.
4. Pfeiffer, Simons, Ber., 76, 847, 1943.
5. К. В. Астахов и Е. Д. Киселева, Журн. общ. химии, 20, 1781, 1950.
6. G. Schwarzenbach. Helv. chim. acta, 32, 839, 1949.
7. G. Schwarzenbach, Geller, Helv. chim. acta, 34, 528, 1951.
8. R. Prhibil, M. Malat, Collection chemical communications of Czechoslovak, 15, 120, 1950.
9. R. Prhibil, J. Kocharski, Collection chemical communications of Czechoslovak, 15, 132, 1950.

10. R. Prhibil, Kandella, Matyska, Collection Chemical communications of Czechoslovak, 16, 80, 1951.
11. К. В. Астахов и Б. В. Вереникин, Сборник статей по общей химии т. II, 1953, стр. 1149.
12. G. Schwarzenbach, E. Freitag, Helv. chim. acta, 34, 1503, 1951.
13. Flasenka, Amin, Fresenius, Zs. anal. chim., 140, 69, 1953.
14. Р. Пршибил, Комплексоны в химическом анализе, ИИЛ, 1955, стр. 29.

---

## THE USE OF THE $Ca^{45}$ ISOTOPE IN THE DETERMINATION OF THE INSTABILITY CONSTANTS OF INTRACOMPLEX COMPOUNDS FORMED BY ALKALI EARTH METALS WITH ETHYLENEDIAMINOTETRAACETIC ACID

*K. V. Astakhov* and *M. G. Fomenko (Moscow)*

Summary

Calcium exchange between an aqueous solution of a calcium intracomplex compound containing ethylenediaminotetraacetic acid and an ordinary calcium salt has been established. The exchange is complete, and the state of equilibrium is reached practically instantaneously.

Calcium in the intracomplex compound containing ethylenediaminotetraacetic acid can also be exchanged for alkali earth metals and magnesium, when they are present in solution as ordinary salts.

On the basis of these exchange studies a numerical relation has been established between the instability constants of intracomplex compounds formed by magnesium, calcium, strontium and barium with ethylenediaminotetraacetic acid; moreover the instability constant for the calcium compound has been determined, and the respective constants for strontium, barium, and magnesium compounds have been calculated:

$$K_{(CaY)^{2-}} = 0.49 \cdot 10^{-11}; \quad K_{(SrY)^{2-}} = 0.63 \cdot 10^{-10};$$

$$K_{(BaY)^{2-}} = 1.25 \cdot 10^{-10}; \quad K_{(MgY)^{2-}} = 1.95 \cdot 10^{-10}.$$

The logarithms of the inverted instability constants for the complex ions are, respectively,

$$pK_{(CaY)^{2-}} = 11.31; \quad pK_{(SrY)^{2-}} = 10.18; \quad pK_{(BaY)^{2-}} = 9.92;$$
$$pK_{(MgY)^{2-}} = 9.72.$$

These values depart considerably from Schwarzenbach's data, which are, respectively,

$$pK_{(CaY)^{2-}} = 10.59; \quad pK_{(SrY)^{2-}} = 8.63; \quad pK_{(BaY)^{2-}} = 7.76$$
$$pK_{(MgY)^{2-}} = 8.69.$$

---

# ЭНТРОПИЯ МНОГОАТОМНЫХ ИОНОВ

*К. Б. Яцимирский*

В литературе имеются довольно полные экспериментальные данные по энтропиям многоатомных ионов в водных растворах. Для вычисления энтропии были предложены два эмпирических уравнения [1, 2]. Теоретического же обобщения имеющихся данных до сих пор не дано.

Наиболее простая связь обычно устанавливается между основными характеристиками ионов и их энтропией гидратации. Для вычисления же последней необходимо найти энтропию ионов в газообразном состоянии. Эта величина в рассматриваемом случае может быть расчленена на три составляющих: поступательную $S_{пост}$, вращательную $S_{вр}$ и колебательную $S_{кол}$. Электронная составляющая энтропии для рассматриваемых нами многоатомных ионов может быть принята равной нулю. Все приводимые ниже вычисления относятся к стандартному состоянию.

Вычисление поступательной составляющей не представляет каких-либо затруднений и производится по уравнению

$$S_{пост} = 26{,}00 + 6{,}87 \lg M, \qquad (1)$$

где $M$ — молекулярный вес данной частицы.

Вращательная составляющая энтропии нелинейных многоатомных ионов вычисляется по уравнению:

$$S_{\substack{\text{Энтр.} \\ \text{в газо-} \\ \text{образ.}}} = 4{,}576\left(\frac{3}{2}\lg T + \frac{1}{2}\lg ABC - \lg \sigma\right) + 267{,}54, \qquad (2)$$

где $T$ — абсо[illegible] температура, $ABC$ — произведение моментов инерции, $\sigma$ — ч[illegible]симметрии.

Аналогичные уравнения статистической термодинамики с соответствующими видоизменениями применялись для расчета вращательной составляющей линейных ионов.

Моменты инерции вычислялись на основании данных о межатомных расстояниях в ионах, взятых из книги Б. В. Ормонта [3]. Межатомные расстояния и значения вращательной составляющей энтропии приводятся в табл. 1.

В той же таблице приводятся значения колебательной составляющей, вычисленные на основании частот, приведенных в сводках Кольрауша [4].

После выполнения нами указанных расчетов появилась работа Альтшуллера [5], в которой приводятся значения энтропии многоатомных ионов, вычисленные аналогичным методом с использованием несколько отличающихся исходных данных. Эти отличия относятся, как правило, к межатомным расстояниям внутри ионов, и поэтому расхождения между нашими данными и данными [5] относятся только к вращательной составляющей энтропии. Данные для $CN^-$, $MnO_4^-$ и $WO^2_4^-$ вычислены нами впервые.

Возможные погрешности в вычислении поступательной составляющей практически равны нулю, колебательная составляющая определяется с погрешностью, не превышающей $\pm 0{,}2$ *кал/град*. Погрешность в нахождении вращательной составляющей может достигать $\pm 0{,}4$ *кал/град* в связи с возможной неточностью определения межатомных расстояний. Суммарная

Таблица 1

**Энтропия многоатомных ионов в газообразном состоянии**

($p = 1$ *атм*, $t = 25$ °C)

| Ионы | Межатомное расстояние в ионе | Составляющие энтропии | | | Энтропия в газообразном состоянии |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $S_{пост}$ | $S_{вр}$ | $S_{кол}$ | |
| $CN^-$ | 1,05 | 35,71 | 9,20 | 0,00 | 44,9 |
| $NO^-_3$ | 1,21 | 38,30 | 19,17 | 0,87 | 58,3 |
| $CO^{2-}_3$ | 1,31 | 38,20 | 19,64 | 0,92 | 58,7 |
| $ClO^-_4$ | 1,48 | 39,71 | 20,08 | 3,06 | 62,9 |
| $SO^{2-}_4$ | 1,50 | 39,60 | 20,17 | 3,22 | 63,0 |
| $PO^{3-}_4$ | 1,52 | 39,57 | 20,24 | 3,74 | 63,5 |
| $MnO^-_4$ | 1,59 | 40,24 | 20,50 | (3,8) | 64,5 |
| $CrO^{2-}_4$ | 1,60 | 40,17 | 20,55 | 3,99 | 64,7 |
| $MoO^{2-}_4$ | 1,66 | 41,13 | 20,77 | 7,89 | 69,8 |
| $JO^-_4$ | 1,79 | 41,65 | 21,21 | 7,31 | 70,2 |
| $ReO^-_4$ | 1,85 | 42,46 | 21,41 | 6,34 | 70,2 |
| $WO^{2-}_4$ | 1,73 | 42,43 | 21,01 | 5,66(?) | 69,1(?) |
| $SeO^{2-}_4$ | 1,67* | 40,79 | 20,80 | 5,79 | 67,48 |
| $AsO^{3-}_4$ | 1,64* | 40,71 | 20,69 | 5,96 | 67,4 |

* Межатомное расстояние взято как сумма радиусов по Гольдшмидту.

погрешность в приведенных значениях энтропии не превышает $\pm$ 0,6 *кал/град*.

Для всех рассматриваемых ионов с числом атомов больше трех сохраняется примерное постоянство поступательной и вращательной составляющих энтропии, а именно $S_{пост} = 40 \pm 2$; $S_{вр} = 20 \pm 1$.

Колебательная составляющая изменяется в довольно широких пределах (от 0 до 8 *кал/град*), увеличиваясь в рядах однотипных ионов с понижением степени окисления центрального иона (например, в ряду $ClO^-_4$, $SO^{2-}_4$, $PO^{3-}_4$) и с увеличением атомного веса центрального атома (например, при переходе от $PO^{3-}_4$ к $AsO^{3-}_4$ и от $SO^{2-}_4$ к $SeO^{2-}_4$). Используя эти правильности, мы оценили колебательную составляющую энтропии $MnO^-_4$ (на 0,2 *кал/град* меньше, чем для $CrO^{2-}_4$). Колебательная составляющая энтропии $WO^{2-}_4$ меньше, чем у ионов $MoO^{2-}_4$ и $ReO^-_4$, в связи с этим возникают некоторые сомнения относительно достоверности исходных данных [4] по частотам колебаний для этого иона.

Анализ приведенных данных показывает, что частицы, имеющие аналогичную электронную структуру, характеризуются примерно одной и той же величиной энтропии. В табл. 2 приводятся данные, подтверждающие справедливость этого положения. При переходе в таких рядах от час-

Таблица 2

**Энтропия изоэлектронных частиц**

| Формула частиц | Энтропия частиц с зарядами | | | | Среднее значение энтропии *кал/град* |
|---|---|---|---|---|---|
| | −3 | −2 | −1 | 0 | |
| RN (R = C, N) | — | — | 44,9 | 45,8 | 45,3 |
| $RO_3$ (R = C, N) | — | 58,8 | 58,3 | — | 58,5 |
| $RO_3$ (R = S, Cl) | — | 63,4 | 63,8 | — | 63,6 |
| $RO_4$ (R = P, S, Cl) | 63,5 | 63,0 | 62,9 | — | 63,1 |
| $RO_4$ (R = Cr, Mn) | — | 64,7 | 64,5 | — | 64,6 |
| $RO_4$ (R = As, Se) | 67,4 | 67,4 | — | — | 67,4 |

тиц с меньшим молекулярным весом к частицам с большим молекулярным весом увеличение поступательной составляющей, как правило, компенсируется уменьшением колебательной.

Рассмотренные данные позволяют формулировать следующее правило: энтропия газообразных частиц, имеющих одну и ту же пространственную конфигурацию и одно и то же число электронов, но отличающихся друг от друга величиной заряда, примерно одинакова (с погрешностью в $\pm$ 0,5 *кал/град*).

Таблица 3

**Энтропия некоторых ионов, найденная по соответствующему значению для изоэлектронной частицы**

| Ионы | Изоэлектронный аналог | Энтропия в газообразном состоянии *кал/град* |
|---|---|---|
| $NH^+_4$, $BH^-_4$, | $CH_4$ | 44,5 |
| $OH^-$ | $HF$ | 41,5 |
| $AlF^{3-}_6$, $SiF^{2-}_6$ | $SF_6$ | 69,5 |
| $SnF^{2-}_6$ | $TeF_6$ | 80,7 |
| $BO^-_2$ | $CO_2$ | 51,1 |

Это правило мы использовали для нахождения энтропии $BH^-_4$ и $NH^+_4$ (по энтропии $CH_4$), $OH^-$ (по энтропии HF), $AlF^{3-}_6$ и $SiF^{2-}_6$ (по энтропии $SF_6$), $SnF^{2-}_6$ (по энтропии $TeF_6$). Сводка этих значений энтропии приводится в табл. 3.

Имея в своем распоряжении данные по энтропиям многоатомных ионов в газообразном состоянии и в водном растворе [6, 7], мы вычислили энтропию гидратации перечисленных ионов, представляющую собой изменение энтропии иона при переносе его из газовой фазы в раствор. Энтропия гидратации иона не равна простой разности энтропий иона в газообразном состоянии и в растворе, так как стандартные состояния для газа (1 *моль* на 22,4 *л*) и для раствора (1 *моль* на 1 *л*) отличаются. Соответствующая поправка составляет 6,2 *кал/град* [8а]. Значения энтропии гидратации приводятся в табл. 4.

Таблица 4

**Энтропия гидратации ионов**

| Ионы | Радиусы ионов, Å | Энтропия ионов | | Энтропия гидратации | Ионы | Радиусы ионов, Å | Энтропия ионов | | Энтропия гидратации |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | в газообразном состоянии | в растворе | | | | в газообразном состоянии | в растворе | |
| $OH^-$ | 1,40 | 41,5 | —2,6 | 37,9 | $CO^{2-}_3$ | 1,85 | 58,7 | —12,7 | 65,3 |
| $CN^-$ | 1,82 | 44,9 | 28,2(?) | 10,9(?) | $SO^{2-}_3$ | 2,00 | 63,4[5] | — 7 [6] | 64,2 |
| $NO^-_3$ | 1,89 | 58,3 | 35,0 | 17,1 | $SO^{2-}_4$ | 2,30 | 63,0 | 4,1 | 52,7 |
| $BrO^-_3$ | 1,91 | 67,5 | 38,9 | 22,4 | $CrO^{2-}_4$ | 2,40 | 64,7 | 9,2 | 49,3 |
| $ClO^-_3$ | 2,00 | 63,8 | 39,0 | 18,6 | $MoO^{2-}_4$ | 2,54 | 69,8 | (14) | (50) |
| $BH^-_4$ | 2,03 | 44,5 | 26,3 | 12,0 | $PO^{3-}_4$ | 2,38 | 63,5 | —52 | 110 |
| $ClO^-_4$ | 2,36 | 62,9 | 43,5 | 13,2 | $AsO^{3-}_4$ | 2,48 | 67,4 | —34,4 | 105,6 |
| $MnO^-_4$ | 2,40 | 64,5 | 45,4 | 12,9 | $NH^+_4$ | 1,43 | 44,5 | 26,97 | 11,3 |

Энтропия гидратации одноатомных ионов с электронной конфигурацией благородных газов однозначно определяется величиной заряда и радиуса [9]. В первом и, как видно из рис. 1 и 2, довольно точном приближении можно принять наличие линейной зависимости между $1/r$ и энтропией гидратации для сравнительно узкого интервала значений радиусов ионов. На тех же рисунках энтропия гидратации однозарядных многоатомных ионов показана как функция их термохимических радиусов. Во всех случаях энтропия гидратации многоатомных ионов по абсолютной величине больше энтропии гидратации одноатомных ионов с такими же радиусами.

Причиной подобного рода отклонений является прежде всего частичная потеря свободы вращения при переносе иона из газовой фазы в

раствор. Для пирамидальных и тетраэдрических ионов уменьшение вращательной составляющей равно примерно $^1/_3$ (7,5 *кал/град*), для плоского иона $NO_3^-$ уменьшение вращательной составляющей значительно меньше.

Второй причиной относительного увеличения энтропии гидратации многоатомных ионов может быть образование данным ионом водородной связи с молекулами воды [10]. Такое явление может иметь место в случае ионов $NH_4^+$ и $OH^-$.

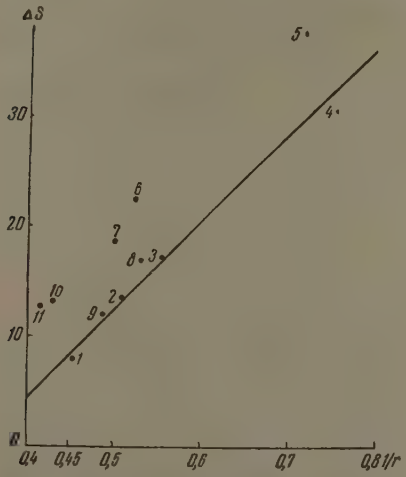



Рис. 1. Зависимость энтропии гидратации анионов от обратных радиусов: *1* — $J^-$; *2* — $Br^-$; *3* — $Cl^-$; *4* — $F^-$; *5* — $OH^-$; *6* — $BrO_3^-$; *7* — $ClO_3^-$; *8* — $NO_3^-$; *9* — $BH_4^-$; *10* — $ClO_4^-$; *11* — $MnO_4^-$

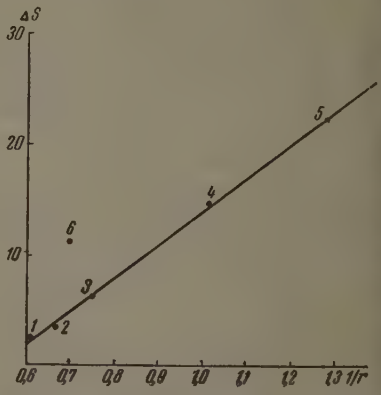



Рис. 2. Зависимость энтропии гидратации катионов от обратных радиусов: *1* — $Cs^+$; *2* — $Rb^+$; *3* — $K^+$; *4* — $Na^+$; *5* — $Li^+$; *6* — $NH_4^+$

С увеличением заряда многоатомных ионов их энтропия гидратации резко увеличивается, по-видимому, пропорционально квадрату заряда. Имеется явно выраженная зависимость между термохимическими радиусами многоатомных ионов и их энтропией гидратации (табл. 4), однако в этом случае из-за отсутствия необходимых данных здесь невозможно произвести сопоставления с энтропией гидратации одноатомных ионов.

Таблица 5

**Вычисление энтропии некоторых ионов в водном растворе**

| Ионы | Радиусы ионов Å | Энтропия | | |
|---|---|---|---|---|
| | | иона в газообразном состоянии | гидратации иона | иона в водном растворе |
| $BF^-_4$ | 2,34 | 64,3 | 13,2 | 44,9 |
| $JO^-_4$ | 2,49 | 70,2 | 11,0 | 53,0 |
| $ReO^-_4$ | 2,6 | 70,2 | 9,3 | 54,7 |

Выявленные нами закономерности в изменении энтропии гидратации могут быть использованы для вычисления энтропии гидратации ионов и на этой основе исправления известных и нахождения неизвестных энтропий ионов в водном растворе.

Если исходить из предположения о полном сохранении свободы вращения иона цианида в водном растворе, то энтропия его гидратации должна составить величину порядка 23 *кал/град* ($r_{CN} = 1{,}82$Å). Энтропия $CN^-$ в водном растворе отсюда находится равной 22 *кал/град*. Это значение отличается от приведенного в последних справочниках (28,2 *кал/град* [7]), но укладывается в пределы, указанные Латимером, Питцером и Сланским [11] (25 $\pm$ 5 *кал/град*).

Значение 28,2 явно завышено, так как, принимая это значение, прим-

сь бы допустить, что энтропия ионизации HCN составляет лишь *кал/град*.

Для энтропии $SO_3^{2-}$ в водном растворе приводится два значения: 7 [6] и 10,4 [7]. Первое из этих двух значений более достоверно, так как тропия гидратации, вычисленная по нему, составляет 64 *кал/град* и согласуется со значением, найденным интерполяцией по энтропиям гидрации $CO_3^{2-}$ и $SO_4^{2-}$ ($r^{2-}_{SO_3}$ = 2,00 Å по аналогии с $r^{-}_{ClO_3}$ = 2,00Å).

По величине термохимических радиусов была найдена энтропия дратации $BF_4^-$, $JO_4^-$ и $ReO_4^-$; при этом было сделано допущение о торжении вращения на $^1/_3$. Энтропия указанных ионов в водном растворе лучена вычитанием этой величины из значений энтропии газообразных онов, приведенных в табл. 1 (табл. 5).

## ВЫВОДЫ

1. Методами статистической термодинамики вычислена энтропия 14 ногоатомных ионов в газообразном состоянии.

2. Установлено, что энтропии газообразных частиц с одной и той же остранственной конфигурацией и одним и тем же числом электронов имерно равны между собой. На основе этого правила вычислена энтроия в газообразном состоянии для ионов: $NH_4^+$, $BH_4^-$, $OH^-$, $AlF_6^{3-}$, $F_6^{2-}$, $SnF_6^{2-}$, $BO_2^-$.

3. Вычислены энтропии гидратации 16 многоатомных ионов и выявены факторы, влияющие на эту величину. В отличие от одноатомных онов в данном случае происходит увеличение энтропии гидратации а счет потери свободы вращения при переходе ионов из газовой фазы раствор.

4. Вычислены значения энтропии в водном растворе для ионов: $BF_4^-$, $O_4^-$ и $ReO_4^-$.

Химико-технологический институт
г. Иваново

Поступила
28.VII.1956

## ЛИТЕРАТУРА

. J. Cobble, Journ. Chem. Phys., 21, 1443, 1953.
. R. E. Connick, R. E. Powell, Journ. Chem. Phys., 21, 2206, 1956.
. Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, ГИТТЛ, М., 1950.
. К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, Перевод с нем., ИИЛ, М., 1952.
. A. P. Altshuller, Journ. Chem. Phys., 24, 642, 1956.
. В. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. Перевод с англ., ИИЛ, М., 1954.
. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine, J. Jaffe, Selected Values of Chem. Thermod. Properties, Circ. Natl. Bur. Stand., 500, Washington, 1952.
. С. И. Дракин, и Б. М. Якушевский, Журн. физ. химии, 27, 1636, 1953.
. R. Powell, W. M. Latimer, Journ. Chem. Phys., 19, 1139, 1951.
. К. Б. Яцимирский, Журн. физ. химии, 30, 1689, 1956.
. M. M. Latimer, K. S. Pitzer, W. V. Slansky, Journ. Amer. Chem. Soc., 60, 1829, 1938.
. A. P. Altshuller, Journ. Amer. Chem. Soc., 77, 6187, 1955.

---

## THE ENTROPY OF POLYATOMIC IONS

*K. B. Yatsimirsky (Ivanovo)*

Summary

The methods of statistical thermodynamics have been used to calculate the entropy 14 polyatomic ions in gaseous state. It has been found that gas particles have nearly ual entropies if they do not differ in space configuration or in the number of electrons.

Based on this rule, the entropy of $NH_4^+$, $BH_4^-$, $OH^-$, $AlF_6^{3-}$, $SiF_6^{2-}$, $SnF_6^{2-}$ and $BO_2^-$ ions in the gaseous state has been calculated.

Moreover for 16 polyatomic ions their hydration entropies have been computed, and the factors affecting this quantity have been ascertained. Here the case was different from monoatomic ions, and the hydration entropy increased at the expense of the freedom of rotation, which was lost on the transition of the ions from the gas phase into solution.

For $BF_4^-$, $JO_4^-$ and $ReO_4^-$ ions the entropies in aqueous solution have been computed.

# ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ ПАРОВ *н*-ГЕКСАНА И *н*-ГЕПТАНА НА СИЛИКАГЕЛЯХ

*А. А. Исирикян и А. В. Киселев*

Измерения дифференциальных теплот адсорбции позволяют судить б энергии адсорбционной связи и исследовать состояние вещества в ад-орбционном слое [1]. Изучение в этом отношении адсорбции углеводо-одов различного строения на адсорбентах разной природы и структуры редставляет большой интерес в связи с расчетом адсорбционных свойств глеводородов на основании строения их молекул [1—4]. В работах 1,3,4] начато исследование систем углеводороды — графит. Измерения еплот адсорбции углеводородов на силикагелях производились в [5, 6]. В работе [5] была применена серия углеводородов, однако авторы изме-яли лишь интегральные теплоты адсорбции и на силикагеле с неизвест-ой поверхностью. В работе [6] была измерена теплота адсорбции одного утана на тонкопористом силикагеле.

Нами [7] определены дифференциальные теплоты адсорбции паров ормального гептана на силикагелях разной структуры. В настоящей аботе эти данные получены для гексана. Сопоставление их с ранее вы-исленными из изостер для *н*-бутана [8] позволяет подойти к выяснению опроса о влиянии на энергию и энтропию адсорбции углеводородов уд-инения углеродной цепи их молекул, а сопоставление с данными, полу-енными для гексана на саже [1], позволяет выяснить некоторые вопро-ы, касающиеся роли природы адсорбента. В работе определены также еплоты капиллярной конденсации. Для гексана получены максимумы еплот сорбции у завершения заполнения пор, аналогичные найденным анее для гептана [7].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения изотерм адсорбции. Адсорбционная установка рис. 1) представляет собою усовершенствованный вариант описанной в работах 9,10] установки с вакуумными жидкостными микробюретками. С целью сокра-ения времени подготовки адсорбента и адсорбата к адсорбционным и калори-етрическим опытам, установка сконструирована таким образом, что по мере адобности ее можно разделить при помощи ртутного затвора *14* на две само-тоятельные части, в одной из которых можно проводить опыты, а в другой вести одготовку адсорбента и адсорбата. Так как процесс подготовки занимает незначи-ельную часть всего времени снятия полной изотермы, то обычно обе половины уста-овки (при открытом затворе *14*) обслуживают одну из гильз с адсорбентом. Это по-воляет полнее использовать возможности дозировки адсорбата при помощи всех четы-ех прокалиброванных капиллярных микробюреток *8*, *9* *19* и *20*, имеющих разные аметры, а также дает возможность измерять низкие давления при помощи обоих анометров Мак-Леода *4* и *23*, которые вместе перекрывают интервал от $10^{-5}$ до 2—3 *мм* рт. ст. Давления от 1 *мм* и выше измеряются U-манометрами *13* и *15* с помощью атетометра КМ-10 с точностью 10 $\mu$. Газовые бюретки *6* и *22* служат для калибровки ертвых объемов гелием и для измерения адсорбции объемным газовым методом. Для беспечения равномерного доступа пара к адсорбенту и хорошей теплопроводности, дсорбент насыпается на медные тарелочки с мелкими отверстиями [11,12]. Тарелоч-и с адсорбентом, нанизанные на медную трубку с боковыми отверстиями, помещаются стеклянные гильзы *2* и *25*. Эти гильзы выведены из термостата адсорбционной уста-овки в камеру термостатирования калориметрической установки. Под эти гильзы под-одится калориметр или печь для откачки. Вся адсорбционная установка заключалась воздушный термостат, регулируемый с точностью $\pm 0.05°$. Вес адсорбента составлял коло 10 *г*. Точность измерения количества адсорбата при работе с разными капилля-ами составляла от $15 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ *г* на грамм адсорбента. Все опыты проводились ри 20°C.

Измерение теплот адсорбции. Измерение дифференциальных теплот адсорбции проводилось в автоматическом самопишущем калориметре с постоянным теплообменом, описанным в работах [11, 12]. Схема установки приведена на рис. 2. В новой модели применены: гальванометры М-21/4, потенциометр СП-3 (для автоматической записи калориметрических ходов); бестермоточные переключатели

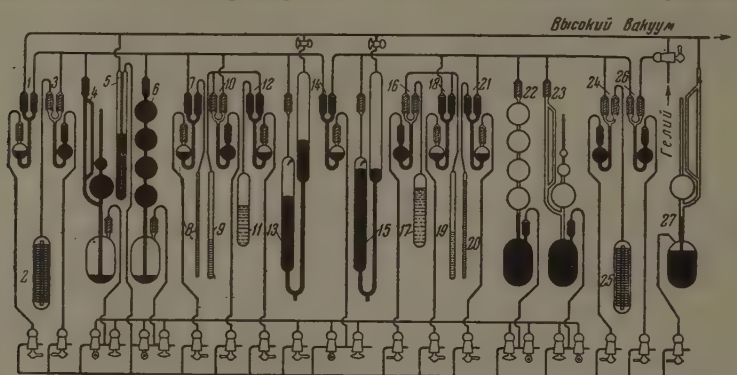



Рис. 1. Адсорбционная установка: *1, 3, 7, 10, 12, 14, 16, 18, 21, 24, 26*-ртутные затворы, *2, 25* — адсорбционные гильзы, *4, 23, 27* — манометры Мак-Леода, *6, 22* — газовые бюретки, *8, 9, 19, 20* — калиброванные капилляры — жидкостные микробюретки, *11, 17* — ампулы с адсорбируемыми жидкостями, *13, 15* — ртутные U-манометры

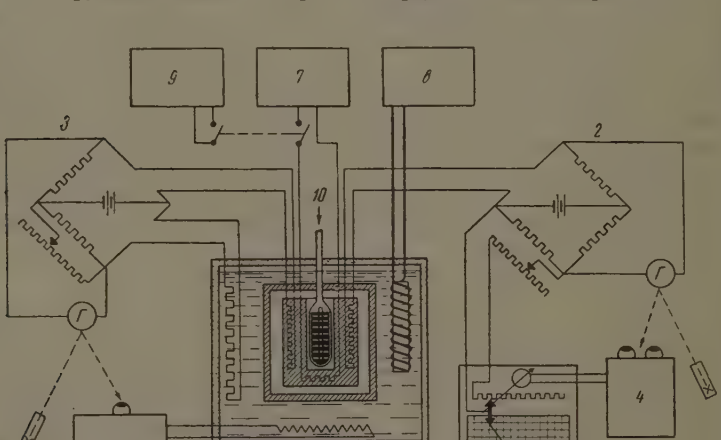



Рис. 2. Схема калориметрической установки; *1* — калориметр в оболочке; *2* — измерительный мост; *3* — регулировочный мост; *4* — дифференциальное фотореле; *5* — самописец; *6* — пропорциональное фотореле; *7* — потенциометр; *8* — ультратермостат; *9* — печатающий хронограф; *10* — ввод пара

ПБ-23, ПБ-43 и ШУБ-1; новые курбельные магазины сопротивлений измерительного и регулировочного мостов, нормальный элемент и делитель напряжения; потенциометр КЛ-48 (для определения теплового значения калориметра). Время нагревания калориметра при калибровке измеряется с точностью 0,01 сек. при помощи печатающего хронографа 21-П. Чувствительность калориметра составляет примерно $10^{-5}$ градуса или $10^{-3}$ *кал*, т. е. около $10^{-4}$ *кал/з* адсорбента.

Адсорбенты. Были использованы два образца силикагелей. Однородноширокопористый образец КСК-2, примененный в работе [7], по структурным характе-

ристикам близкий ко второму образцу эталонного ряда силикагелей [13]. Его удельная поверхность, определенная Е. В. Храповой по низкотемпературной адсорбции паров азота как перед опытами, так и после них, за время работы не изменялась и составляла 320 $м^2/г$. Объем его пор равен 0,94 $см^3/г$, а средний их диаметр — около 100 А. В качестве второго образца был применен наиболее тонкопористый образец № 8 эталонного ряда [13]. Его поверхность по азоту равна 520 $м^2/г$, объем пор — около 0,25 $см^3/г$, а средний их диаметр около 25 А. Перед опытами силикагели, ранее промытые водой, длительно откачивались в калориметрической гильзе при 200°С (около 100 ча-

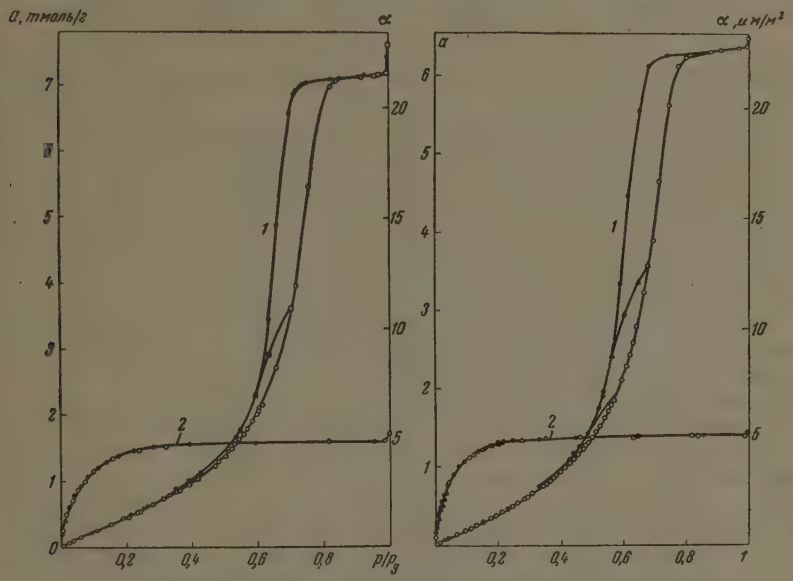



Рис. 3. Изотермы адсорбции паров *н*-гексана (слева) и *н*-гептана (справа): *1* — на широкопористом и *2* — на тонкопористом силикагелях. Здесь и далее разные обозначения точек соответствуют разным сериям измерений, черные точки — десорбция

сов). Такая обработка, удаляя адсорбированную воду, в основном сохраняет гидроксильные группы у атомов кремния, выходящих на поверхность первичных частиц скелета этого силикагеля [14, 15]. Содержание структурной воды в силикагелях после откачки в установке составляло 3,69 и 5,33% (определено по потере при последующем прокаливании при 1100°). В случае крупнопористого образца содержание гидроксилов составляет 12,8 *μ-моль/м²*. В случае тонкопористого образца можно произвести лишь условный расчет на поверхность, определенную по азоту [16], что дает 11,4 *μ-моль/м²*.

Углеводороды. *н*-Гексан и *н*-гептан* перед опытами перегонялись на колонке, заливались в установку через колонки с силикагелем и перегонялись в вакууме. В табл. 1 приведены некоторые их константы.

Изотермы адсорбции. На рис. 3 представлены изотермы адсорбции паров *н*-гексана и *н*-гептана на широкопористом и тонкопористом силикагелях. При работе с широкопористым силикагелем в первой серии опытов изотерма адсорбции снималась до насыщения. В последующих сериях измерений производились «пересечки» петли гистерезиса с адсорбционной ветви на десорбционную.

Изотермы адсорбции гексана и гептана на широкопористом силикагеле имеют S-образную форму с обширной областью капиллярноконденсационного гистерезиса. В начальной чисто адсорбционной области изотермы

* Авторы выражают благодарность Б. А. Казанскому и Е. А. Михайловой за предоставление этих весьма чистых углеводородов.

Таблица 1

**Константы примененных углеводородов**

| Углеводороды | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | $p_s^{20}$ *мм* рт. ст | $L$ *ккал/моль* |
|---|---|---|---|---|
| *н*-гексан | 0,6595 | 1,3752 | 121,80 | 7,58 |
| *н*-гептан | 0,6840 | 1,3878 | 35,67 | 8,75 |

поднимаются отлого, адсорбция с ростом относительного давления $p/p_s$ растет медленно.

Для широкопористого силикагеля КСК-2 опытные величины адсорбции $a$ были пересчитаны в абсолютные $\alpha$, масштаб этих величин дан на рис. 3, справа. Сопоставление изотермы адсорбции $\alpha$ $(p/p_s)$ для гептана на силикагеле КСК-2 с $d = 100$Å с ранее полученной изотермой на силикагеле с $d = 82$Å [17, 18] показывает, что во втором случае величины адсорбции несколько больше (примерно на 10—15%). Это связано, вероятно, с тем, что для столь больших молекул, как молекулы гептана, сужение пор до 80 Å уже несколько увеличивает адсорбционный потенциал*.

Адсорбция гексана и гептана на силикагелях при обычных температурах является чисто физической. Однако поверхность силикагелей геометрически и химически неоднородна. В свете представлений о корпускулярном строении скелета силикагелей [18, 19] вблизи мест контактов глобулярных частиц силикагеля адсорбционное поле неоднородно. Помимо геометрической неоднородности, поверхность скелета силикагелей может обладать и химической неоднородностью, так как составляющие ее структурные единицы не равноценны благодаря различной степени гидратации. Можно ожидать наличия на поверхности силикагелей нескольких разных структурных единиц [15]. Различные комбинации их, возникающие вследствие некоторой неизбежной разницы в подготовке образцов, усиливают химическую неоднородность поверхности. В соответствии с этим системы силикагель — углеводороды, в отличие от систем графит — углеводороды [1, 4], далеки от тех идеализированных систем, которые были положены в основу построения простейших теорий адсорбционного равновесия. В соответствии с этим ни одна из изученных нами изотерм адсорбции на широкопористом силикагеле не подчиняется уравнению Лэнгмюра. Изотерма адсорбции паров гексана на широкопористом силикагеле описывается уравнением БЭТ лишь в весьма ограниченном интервале $p/p_s$ (от 0,15 до 0,3). Соответствующие константы составляют: $\alpha_m = 2{,}3$, *μ-моль/м*$^2$ и $c \approx 3$. В случае гептана уравнение БЭТ вообще не применимо. Плохая применимость его к адсорбции *н*-гексана и *н*-гептана на кремнеземе (в отличие от адсорбции на графите [1]) связана с относительно малой величиной чистой теплоты адсорбции этих паров, в отличие от адсорбции на сажах, а также с возможным наложением начала капиллярной конденсации. Эмпирическое уравнение Фрейндлиха удовлетворительно описывает эти изотермы адсорбции также лишь в ограниченной области, приблизительно до $p/p_s = 0{,}1$. Изотермы адсорбции гексана и гептана на тонкопористом силикагеле (рис. 3) в области малых относительных давлений примерно до $p/p_s = 0{,}2$ поднимаются очень круто, после чего при ничтожном росте адсорбции наблюдается резкий рост относительного давления вплоть до $p/p_s = 1$. Как в случае гексана, так и гептана был обнаружен лишь весьма небольшой гистерезис, который начинается вблизи $p/p_s = 0{,}2$ с неопределенным верхним пределом.

Эти изотермы адсорбции, в отличие от адсорбции на широкопористом

---

* Следует отметить, что откачка силикагеля в работе [17] велась при более высокой температуре (280°).

разце, хорошо описываются уравнениями Лэнгмюра и БЭТ. Однако предсылки, лежащие в основе этих уравнений, в этом случае совершенно не полняются. Формальное применение этих уравнений приводит к величинам емкости монослоя $a_m$, не имеющим физического смысла, так как эти

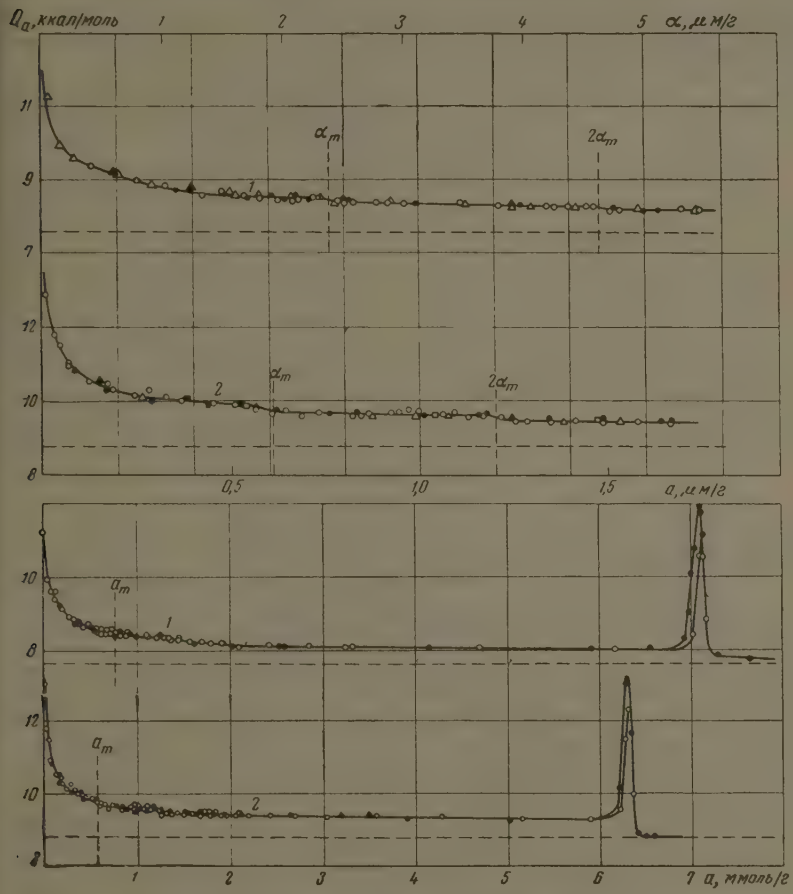



Рис. 4. Дифференциальные теплоты адсорбции паров: *1* — *н*-гексана и *2* — *н*-гептана на широкопористом силикагеле. Здесь и далее горизонтальный пунктир — теплота конденсации

величины превышают емкость всего объема пор $a_s$. Так, например, в случае адсорбции гептана получаются значения $a_m$, равные 1,6 и 1,8 *м-моль/г*, в то время как $a_s$ при $(p/p_s = 1)$ составляет лишь 1,4 *м-моль/г*.

Зависимость теплоты адсорбции от заполнения поверхности. На рис. 4 внизу представлена зависимость дифференциальных теплот адсорбции $Q_a$ паров *н*-гексана и *н*-гептана от величины адсорбции $a$ на широкопористом силикагеле. Теплоты адсорбции первых порций паров значительно превышают теплоты конденсации $L$. Дальнейшее введение пара приводит к падению теплоты адсорбции, которое постепенно замедляясь, продолжается вплоть до почти полного завершения сорбции, причем теплота адсорбции остается большей $L$. Завершение сорбции сопровождается резким максимумом дифференциальной теплоты, после чего она снова падает и к началу конденсации пара вне

зерен адсорбента становится равной теплоте конденсации. На рис. 4 (вверху) дана также зависимость $Q_\alpha$ для *н*-гексана и *н*-гептана на широкопористом силикагеле в адсорбционной области в крупном масштабе. После заполнения 20—30% поверхности падение теплоты адсорбции замедляется, что соответствует адсорбции на более однородной части поверхности. Вблизи заполнения мономолекулярного слоя плоско расположенными молекулами этих углеводородов теплота адсорбции испытывает небольшой ступенеобразный спад. Далее, до завершения второго слоя теплота адсорбции почти не меняется, а затем снова происходит небольшой ступенеобразный спад. Эти спады теплоты адсорбции паров *н*-алканов в случае силикагеля выражены гораздо менее резко, чем в случае графитированной сажи с однородной поверхностью [1, 4]. Помимо отмеченной неоднородности поверхности, к непрерывному падению теплоты адсорбции приводит также проявление сил отталкивания между адсорбированными молекулами этих углеводородов, которые поляризуются диполями гидрокислов поверхности силикагеля.

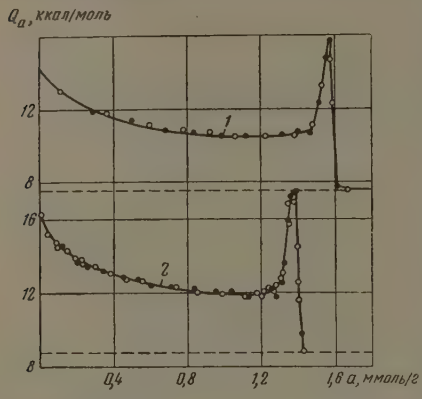



Рис. 5. Дифференциальные теплоты адсорбции паров: *1* — *н*-гексана и *2* — *н*-гептана на тонкопористом силикагеле

Величины $\alpha_m$, соответствующие первому спаду кривых $Q_\alpha(\alpha)$, составляют 2,3 *μ-моль / м²* для *н*-гексана и 1,9 *μ-моль/м²* для *н*-гептана. Оценка по БЭТ для *н*-гексана дала, как мы видели, $\alpha_m = 2{,}8$ *μ-моль / м²*. В случае адсорбции гексана на однородной поверхности графитированной сажи когда величины $Q_\alpha$ значительно больше и ступенеобразный спад выражен очень резко, величины $\alpha_m$, оцененные этими двумя способами, совпадают гораздо ближе. Для дальнейших расчетов приняты значения $\alpha_m$, соответствующие спаду кривых $Q_\alpha(\alpha)$. Величины площади, занятой молекулами в плотном монослое $\omega_0 = 1/\alpha_m$, составляют отсюда для *н*-гексана и *н*-гептана около 70 и 85 Å² соответственно.

Зависимость $Q_\alpha(\alpha)$ в пределах заполнений первого слоя удовлетворительно выражается эмпирическим уравнением Лэмба и Кулиджа [20].

В случае тонкопористого силикагеля (рис. 5) величины теплот адсорбции на всем интервале величин адсорбции выше, чем для широкопористого, что является следствием наложения потенциалов дисперсионных взаимодействий от разных частиц скелета, образующих узкие поры. Завершение капиллярной конденсации и здесь сопровождается резким максимумом дифференциальной теплоты адсорбции.

Некоторые термодинамические величины и их стандартные значения. Измерения изотермы адсорбции и дифференциальных теплот адсорбции позволяют определить дифференциальные изменения свободной энергии, внутренней энергии и энтропии адсорбции [1]. На рис. 6 представлены зависимости дифференциальной энтропии адсорбции $\partial\Delta S/\partial\alpha$ от степени заполнения поверхности $\theta = \alpha/\alpha_m$ для *н*-гексана и *н*-гептана, а также кривая для *н*-бутана, взятая из работ [8,21]. По мере увеличения молекулярного веса величины дифференциальных энтропий переходят в отрицательную область, что соответствует уменьшению подвижности молекул в адсорбционном слое по сравнению с жидкостью.

К интерпретации дифференциальных величин, особенно дифференциальной энтропии, нужно подходить, однако, с осторожностью, в особен-

ности при самых малых заполнениях. При малых равновесных давлениях мы получаем бесконечно большое дифференциальное изменение свободной энергии адсорбции. Так как соответствующая дифференциальная теплота адсорбции не может быть очень большой, это приводит к высоким положительным значениям дифференциальной энтропии адсорбции, которые было бы неверно приписывать «сверхподвижности» адсорбированных молекул. В то же время средние молярные величины изменения энтропии в адсорбционном процессе сравнительно легко могут быть статистически интерпретированы [22]. Средние молярные изменения энтропии при переходе из жидкости в плотный мономолекулярный адсорбционный слой составляют: для бутана + 0,66, для гексана — 0,33 и для гептана — 0,64 *кал/моль град*, что указывает на относительно меньшую подвижность более крупных молекул этих углеводородов в адсорбционном слое.

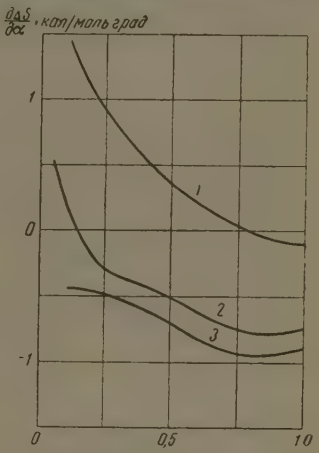



Рис. 6. Дифференциальные энтропии адсорбции паров: *1* — *н*-бутана, *2* — *н*-гексана и *3* — *н*-гептана на кремнеземе

Термодинамические характеристики адсорбции углеводородов удобно сравнивать при определенном выборе стандартного состояния. В работах [1, 4] это состояние было определено через $p/p_s = 1$ и $\theta = 0{,}5$. Такой выбор удобен и в случае силикагелей, так как при $\theta = 0{,}5$ уже не сказываются резкие отклонения от однородности поверхности, приводящие к начальному крутому спаду теплоты адсорбции. Вместе с тем, при $\theta = 0{,}5$ взаимодействия между молекулами адсорбата еще не сказываются сильно. Определенные таким образом стандартные величины термодинамических характеристик адсорбции приведены в табл. 2, где для сравнения даны соответствующие величины для бутана, рассчитанные по данным работ [8, 21].

В работах [2, 3, 4] было показано, что энергия адсорбции *н*-алканов на графите является линейной функцией числа атомов углерода $n$ в их молекуле. В случае адсорбции на силикагеле к энергии дисперсионных сил и сил отталкивания добавляется еще малая энергия индукционных сил, возникающих благодаря поляризации молекул *н*-алканов. Однако эта энергия пропорциональна поляризуемости; следовательно, также линей-

Таблица 2

**Стандартные величины дифференциальных изменений свободной $(\partial\Delta F/\partial\alpha)^0 = \Delta F^0$ и полной $(\partial\Delta U/\partial\alpha)^0 = \Delta U^0$ энергии, теплоты $Q_\alpha^0$ и энтропии $(\partial\Delta S/\partial\alpha)^0 = \Delta S^0$ адсорбции углеводородов на широкопористом силикагеле**

| Углеводороды | $\Delta F^0$ ккал/моль | $Q_\alpha^0$ ккал/моль | $\Delta U^0$ ккал/моль | $\Delta S^0$ э. ед. |
|---|---|---|---|---|
| *н*-бутан | —1,20 | 6,6 | —1,1 | (+0,3) |
| *н*-гексан | —1,05 | 8,83 | —1,23 | (—0,6) |
| *н*-гептан | —1,11 | 10,06 | —1,30 | (—0,7) |

но зависит от $n$. Действительно, зависимость стандартной дифференциальной теплоты адсорбции $Q_\alpha^0$ от $n$ для этих трех углеводородов удовлетворительно выражается следующей линейной зависимостью:

$$Q_\alpha^0 = 1{,}5 + 1{,}23\,n.$$

Инкремент на одну группу $CH_2$ здесь составляет 1,23 *ккал/моль* и значительно меньше, чем в случае адсорбции на графите (1,9 *ккал/моль* [1,3,4]). Эта зависимость может послужить основой для расчета теплот адсорбции сложных органических молекул по аддитивной схеме.

Работа и теплота смачивания. Графическим интегрированием кривых зависимости дифференциальных величин свободной и полной энергии от 0 до $a_s$ можно определить работу и теплоту смачивания [23]. Теплоты смачивания образца силикагеля КСК-2 гексаном и гептаном в расчете на единицу поверхности составляют 65 и 66 *эрг/см²*, а работа смачивания в обоих случаях равна 34 *эрг/см²*, энтропия смачивания составляет около 0,108 э. ед./*см²*.

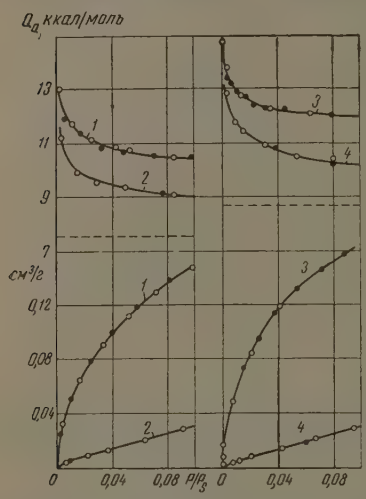



Рис. 7. Сопоставление дифференциальных теплот и изотерм адсорбции паров *н*-гексана (слева) и *н*-гептана (справа): *1*, *3* — на тонкопористом и *2*, *4* — на широкопористом силикагелях

Для тонкопористого силикагеля соответствующие теплоты смачивания составляют 48 и 47 *эрг/см²*. Таким образом, полученные характеристики для обоих углеводородов весьма близки, и теплота смачивания, в отличие от дифференциальных теплот адсорбции, не позволяет судить о влиянии строения молекул *н*-алканов на энергию их адсорбции.

Влияние пористости силикагелей. Мы уже отмечали, что сужение пор силикагеля приводит к значительному повышению теплот адсорбции и соответственно к более крутому подъему изотерм адсорбции *н*-гексана и *н*-гептана в адсорбционной области*. Сопоставить величины адсорбции и теплоты адсорбции на широкопористом и тонкопористом силикагелях при одинаковой величине заполнения поверхности $\alpha$ или $\theta$ нельзя, так как в случае тонкопористого силикагеля мы можем говорить не о правильном послойном заполнении поверхности пор, но лишь об определенной доле заполнения всего объема пор. Поэтому сопоставление величин адсорбции и теплот адсорбции в этом случае следует проводить при одинаковых значениях $p/p_s$.

На рис. 7 для обоих силикагелей сопоставлены величины дифференциальных теплот адсорбции $Q_\alpha$ и самой адсорбции (выраженной в объемах жидкости $aV_m$, где $V_m$ — молярный объем), в зависимости от $p/p_s$ для начальной адсорбционной области (до $p/p_s = 0{,}1$). Сужение пор от 100 до 25 Å приводит к увеличению теплоты адсорбции этих углеводородов, например при $p/p_s = 0{,}05$ на 1,4—1,6 *ккал/моль*. Еще более резкое увеличение теплоты адсорбции соответствует одинаковым величинам адсорбции. Например, около $a = 0{,}3$ *м-моль/г*, что для широкопористого силикагеля соответствует $\theta = 0{,}5$, сужение пор вызывает увеличение теплоты адсорбции на 3,0—3,5 *ккал/моль*. Это связано с увеличением числа касаний более мелких первичных частиц скелета силикагеля при переходе к тонкопористому образцу. Вокруг этих мест касаний частиц кремнезема потен-

* Ранее было отмечено увеличение крутизны подъема изотерм адсорбции при сужении пор силикагеля для паров *н*-бутана [2, 21], *н*-гептана, циклопентана и изопентана [2, 9], *н*-гексана [2] и бензола [18, 24]. Увеличение теплоты адсорбции при сужении пор силикагеля отмечено для *н*-бутана [2,21] и *н*-гептана [2, 7].

мал дисперсионных сил увеличен*. Из рис. 7 видно, что теплота адсорбции этих углеводородов на тонкопористом силикагеле в средней области заполнения объема пор изменяется мало, что является следствием наложения потенциалов дисперсионных взаимодействий от разных частиц скелета, образующих узкую пору.

Максимумы теплот сорбции. В работах [18, 19, 25] капиллярноконденсационный гистерезис был связан с глобулярной структурой скелета силикагелей, образующей поры — полости между шарообразными частицами кремнезема, сообщающиеся между собою более узкими горлами. При десорбции в этих горлах прогибаются мениски шарообразной формы, и когда они прорываются внутрь более широких частей полостей, наступает скачкообразное опорожнение последних.

Адсорбционная и десорбционная ветви гистерезисной петли в случае достаточно однороднопористых структур сливаются в области завершения сорбционного процесса в почти горизонтальной (слабо поднимающейся) части изотермы. Здесь весь объем полостей внутри зерен силикагеля уже заполнен капиллярносконденсированной жидкостью. Эта жидкость, смачивающая адсорбент, ограничена вогнутыми менисками в устьях пор, выходящих на поверхность его зерен, и находится поэтому в растянутом состоянии. При увеличении $p/p_s$ вдоль этого почти горизонтального участка изотермы при $p/p_s = 1$ кривизна менисков в устьях пор падает до нуля, и отрицательное давление с заполняющей поры внутри зерна жидкости снимается. Это вызывает некоторое сжатие жидкости и относительно небольшую добавочную сорбцию пара. В работе [7] мы отметили, что такое сжатие жидкости при адсорбции после заполнения пор и растяжение жидкости при десорбции до опорожнения пор внутри зерен адсорбента должно сопровождаться выделением тепла при адсорбции и поглощением его при десорбции. Это дополнительное тепло сжатия или расширения капиллярносконденсированной жидкости дает характерные максимумы теплот сорбции при завершении сорбционного процесса, показанные на рис. 4 и 5.

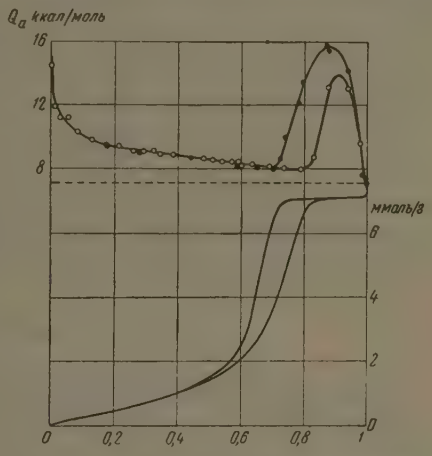



Рис. 8. Зависимость *1* — величины адсорбции и *2* — теплоты адсорбции *н*-гексана от относительного давления паров для широкопористого силикагеля

Описанные взгляды на природу максимумов $Q_a$ иллюстрируются сопоставлением адсорбционно-десорбционных изотерм теплот сорбции $Q_a$ и самой сорбции $a$ в функции одного и того же параметра — относительного давления паров $p/p_s$. На рис. 8 даны такие сопоставления для гексана и силикагеля КСК-2. Из этого рисунка ясно видно, что максимумы теплот адсорбции и десорбции на кривых $Q_a$ $(p/p_s)$ лежат уже в области завершения сорбции при лишь весьма слабом изменении $a$ с изменением $p/p_s$, т. е. уже после заполнения пор внутри зерен силикагеля жидкостью при адсорбции или еще до их опорожнения при десорбции. Гистерезис кривых теплот соответствует большей протяженности

* При значении $a = \frac{n_s}{2}$ рост $Q_a$ на группу $CH_2$ для нашего тонкопористого силикагеля составляет 1,5 *ккал/моль*.

почти горизонтального участка изотермы десорбции по сравнению с соответствующим участком изотермы адсорбции. В соответствии с большей кривизной запирающих жидкость менисков в более тонкопористых силикагелях почти горизонтальные участки изотерм $a$ $(p/p_s)$ захватывают для них больший интервал $p/p_s$ и благодаря этому, максимумы на кривых $Q_a$ $(p/p_s)$ выражены более резко [7].

Следует подчеркнуть, что в однороднопористых структурах переход на почти горизонтальный участок для изотерм $a$ $(p/p_s)$ и на соответствующий участок с максимумом для изотерм $Q_a(p/p_s)$ не связан с процессами исчезновения или возникновения поверхности раздела адсорбционная пленка — пар $s'$. Эти процессы или уже закончены (исчезновение пленки $s'$ по пути адсорбции), или еще не начались (возникновение пленки $s'$ по пути десорбции). Поэтому найденные нами максимумы $Q_a$ у завершения адсорбции или у начала десорбции в однороднопористых адсорбентах следует приписать лишь сжатию (при адсорбции) или расширению (при десорбции) жидкости уже заполняющей поры [7], а не исчезновению поверхностной энергии пленок при вхождении в поры «последнего» слоя жидкости между сближающимися параллельными слоями, как считали авторы работы [26]. Исчезновение пленки $s'$ при адсорбции происходит с самого начала капиллярной конденсации, т. е. приблизительно от начала и до конца петли гистерезиса. Подробнее вопрос о вычислении величины $s'$ из теплот сорбции рассматривается нами в следующей работе.

## ВЫВОДЫ

1. С помощью автоматического записывающего калориметра с постоянным теплообменом и адсорбционной установки с жидкостными микробюретками измерены изотермы адсорбции и дифференциальные теплоты адсорбции паров *н*-гексана и *н*-гептана на широко- и тонкопористых силикагелях.

2. Стандартная теплота адсорбции *н*-алканов на широкопористом силикагеле является линейной функцией числа атомов углерода в их молекуле. Теплоты смачивания гексаном и гептаном близки.

3. Сужение пор силикагелей вызывает резкое увеличение теплот адсорбции углеводородов. Завершение капиллярной конденсации сопровождается максимумами теплоты адсорбции. Эти максимумы связаны сосжатием (при адсорбции) или растяжением (при десорбции) жидкости внутри пор, которое вызывается изменениями кривизны менисков в устьях пор зерен адсорбентов.

Московский
Государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
26.IX.1956

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев и И. А. Лыгина, Журн. физ. химии, **30**, 2106, 1956.
2. А. В. Киселев, Успехи химии, **25**, 705, 1956.
3. Н. Н. Авгуль и А. В. Киселев, ДАН, **112**, 673, 1957.
4. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев и И. А. Лыгина, Изв. АН СССР, ОХН, 1304, 1956; 1111, 1957.
5. G. Beggerow, P. Harteck, Zs. phys. Chem., **193**, 265, 1944.
6. R. A. Beebe, R. W. Smith, Ind. Eng. Chem., **41**, 1431, 1949.
7. А. А. Исирикян и А В. Киселев, ДАН, **110**, 1009, 1956.
8. R. T. Davies, J. W. De-Witt, Journ. Amer. Chem. Soc., **70**, 1135, 1948.
9. В. П. Древинг, А. В. Киселев, и Ю. А. Эльтеков, ДАН, **86**, 349, 1952.
10. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев, И. А. Лыгина и Г. Г. Муттик, Журн. физ. хим. **31**, 1111, 1957.
11. А. В. Киселев, В. Ф. Киселев, Н. Н. Микос, Г. Г. Муттик, А. Д. Рунов и К. Д. Щербакова, Журн. физ. химии, **23**, 557, 1949.

12. А. В. Киселев, В. Ф. Киселев, Н. Н. Микос, Г. Г. Муттик, А. Д. Рубови К. Д. Щербакова, Сборник «Новые методы физико-химических исследований поверхностных явлений», Изд-во АН СССР, 1950, стр. 68.
13. О. М. Джигит, А. В. Киселев, И. Е. Неймарк, Журн. физ. химии, 28, 1804, 1954.
14. Л. Д. Белякова, О. М. Джигити А. В. Киселев, Журн. физ. химии, 31, 1577, 1957.
15. С. П. Жданов и А. В. Киселев, Журн. физ. химии, 31, № 10, 1957.
16. А. П. Карнаухов А. В. Киселеви Е. В. Храпова, ДАН, 94, 915, 1954.
17. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, В. П. Древинг, М. В. Гурьев, А. В. Киселев и О. А. Лихачева, ДАН, 77, 77, 1951.
18. А. В. Киселев, Сборник Труды комиссии по аналитической химии, 6, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 46.
19. А. В. Киселев, ДАН, 98, 427, 1954.
20. A. B. Lamb, A. S. Coolidge, Journ. Amer. Chem. Soc., 42, 1146, 1920.
21. А. В. Киселеви Ю. А. Эльтеков, Журн. физ. химии, 29, 904, 1955.
22. Т. Хилл, Сборник «Катализ», Вопросы теории и методы исследования, ИИЛ, М., 1955, стр. 314.
23. А. В. Киселев, Сборник работ по физической химии, Изд-во АН СССР, 1948, стр. 206. Журн. физ. химии, 20, 239, 1946.
24. М. М. Дубинин и А. Г. Зуев, ДАН, 69, 209, 1949.
25. А. П. Карнаухов и А. В. Киселев, Журн. физ. химии, 31, № 12, 1957.
26. S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller, Journ. Amer. Chem. Soc., 62, 1723, 1940; С. Брунауер, Адсорбция газов и паров, ИИЛ, 1948.

---

## HEAT OF ADSORPTION OF *N*-HEXANE AND *N*-HEPTANE VAPOURS ON SILICA GELS

***A. A. Isirikian*** **and** ***A. V. Kiselev*** *(Moscow)*

Summary

The differential heats of adsorption of *n*-hexane and *n*-heptane vapours on wide-porous and finely porous silica gels were measured by means of a calorimeter with constant heat exchange and a vacuum liquid microburette. For normal alkanes the standard heat of adsorption on a wide-porous silica gel was determined as a function of the number of carbon atoms in their molecules.

The adsorption heats of the investigated hydrocarbons increase sharply if silica gels with narrower pores are used.

Both with wide-porous and finely porous silica gels the end part of sorption is marked by a sharp maximum in the heat of sorption. These maxima can be explained from the standpoint of the theory of capillary condensation; they are connected with sharp changes in the capillary pressure of the adsorbed liquid, which take place when the sorption process is coming to the end.

---

# МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

## СПОСОБЫ УПЛОТНЕНИЯ ОБРАЗЦОВ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ КИНЕТИКИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ МЕТОДОМ ДИАФРАГМ

*Г. П. Корнейчук* и *Н. А. Стукановская*

Для количественного исследования влияния процессов внутреннего переноса, на кинетику гетерогенных каталитических реакций, протекающих на пористых катализаторах, применяется метод диафрагм [1—5]. Принцип метода требует закрепления и уплотнения катализатора в виде диафрагмы, разделяющей реакционный сосуд на две отдельные камеры, сообщающиеся между собой только посредством пор контакта. Обычно это достигается с помощью различных клеящих веществ и замазок. В тех случаях, когда процесс изучается при высоких температурах (350—700°) и компоненты реакции химически взаимодействуют с материалом уплотнения, применяются другие способы закрепления диафрагм в зависимости от свойств массы катализатора и материала реакционного аппарата.

При исследовании кинетики синтеза аммиака указанным методом выпиленная из железного катализатора пластинка-диафрагма уплотнялась в стальном реакторе порошком талька, который засыпался в зазор между катализатором и стенками одной части реактора и уплотнялся цилиндрическим выступом второй половины реактора (рис. 1).

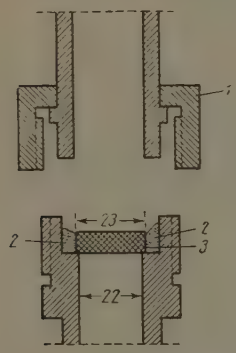



Рис. 1. Замок реакционного аппарата для закрепления и уплотнения диафрагмы: *1*—накидная гайка, *2* — тальк; *3* — диафрагма

Соединение и стягивание обеих частей реактора осуществляется накидной гайкой *1*.

При сжатии порошок талька, естественно, дает усадку, поэтому для заполнения зазора его нужно добавлять и сжимать несколько раз.

После прогрева реакционного аппарата с уплотненной диафрагмой при максимальной температуре опыта тальк следует сжать дополнительно. Уплотнение контролируется отсутствием зависимости газопроницаемости от степени сжатия при перепаде давления от 0,1 до 0,5 *атм*.

Таким же образом уплотнялась диафрагма из плавленой и таблетированной пятиокиси ванадия в стальном реакторе при исследовании процесса окисления нафталина во фталевый ангидрид [4].

В тех случаях, когда каталитическая масса малопрочна, а реакционный аппарат изготовлен из стекла или кварца и температура опыта не позволяет применить такие клеящие составы, как глипталь, замазки, приготовленные на жидком стекле, и т. п., следует применить шлиф. В одной из половинок реакционного аппарата изготовляется нормальный шлиф по размеру будущей диафрагмы. Из материала катализатора выпиливается конус, который затем осторожно притирается к шлифу прибора.

На рис. 2 показана последовательность обработки и закрепления диафрагмы.

Образец катализатора, срезанный по линии *1* на расстоянии 0,5—1 *мм* от края шлифа, стачивается по образующей конуса шлифа *2*. Готовая диафрагма нужной толщины помещается на ровную поверхность *3* и осторожно вдавливается в шлиф. Такой способ уплотнения и закрепления диафрагмы применен нами в исследовании кинетики окисления сернистого ангидрида в кварцевом приборе на барий-алюмо-ванадиевом катализаторе. По прочности этот катализатор можно сравнить с мелом.

При изготовлении реакционного аппарата диафрагма уплотняется в небольшом отрезке трубки, который затем припаивается к основной части прибора по линии *7* и как это показано на рис. 3.

Толщина диафрагмы в наших исследованиях была от 0,3 до 0,5 *см*.

Надежность уплотнения диафрагмы методом шлифа проверялась путем сопоставления газопроницаемости ее с газопроницаемостью такой же диафрагмы, вклеенной пицеином или менделеевской замазкой. Перепад давлений при этом был до 0,5 *атм*.

Закрепленная таким способом диафрагма в нормальном шлифе не выталкивалась из шлифа при колебании температуры от 460 до 575°. Если окажется, что при изменении температуры диафрагма вытолкнется из шлифа, следует несколько уменьшить угол конуса шлифа.

Метод диафрагм при исследовании кинетики реакций требует равенства давлений по обе стороны диафрагмы во избежание массовых потоков. Имеющий место очень малый зазор между диафрагмой и стенками шлифа, при таком способе уплотнения диафрагмы, может сказаться незначительно только на газопроницаемости и не сказывается на диффузии, так как живое сечение пор образца будет в тысячи раз превосходить сечение зазора.

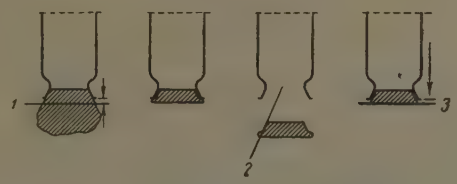



Рис. 2. Последовательность операций изготовления и закрепления диафрагмы в виде шлифа

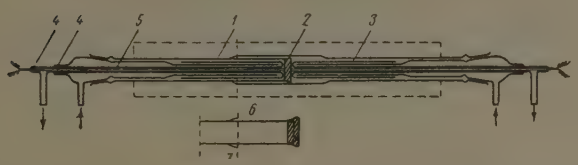



Рис. 3. Схема реакционного аппарата из кварца: *1* — внешняя трубка реактора; *2* — диафрагма; *3* — теплообменник; *4* — резиновая лента, обеспечивающая герметичность; *5* — термопара; *6* — трубка, подготовленная для уплотнения диафрагмы; *7* — линия спая трубки со второй половиной реакционного аппарата

Необходимо иметь в виду, что катализаторы в процессе работы могут претерпевать химические и структурные изменения, что может сопровождаться изменением их объемов. Поэтому каталитическую массу до изготовления диафрагмы следует сформировать в соответствующих условиях ведения эксперимента.

Академия наук УССР
Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Киев

Поступила
26.IX.1956

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Ройтер. Проблемы кинетики и катализа, VI, Изд-во АН СССР, 1949, стр. 357.
2. В. А. Ройтер, Г. П. Корнейчук, М. Г. Леперсон, Н. А. Стукановская и Б. И. Толчина, Журн. физ. химии, 24, 459, 1950.
3. В. А. Ройтер, Г. П. Корнейчук, Н. А. Стукановская и И. В. Певзнер, Журн. физ. химии, 28, в. 9, 1954.
4. Г. П. Корнейчук, Я. В. Жигайло, В. А. Ройтер и И. П. Гаркавенко, Журн. физ. химии, 29, 1074, 1955.
5. В. А. Ройтер и Г. П. Корнейчук, Журн. физ. химии, 28, в. 10, 1954.

---

## THE PACKING OF SAMPLES IN STUDYING THE KINETICS OF CATALYTIC PROCESSES BY THE DIAPHRAGM METHOD

***G. P. Korneichuk*** **and** ***N. A. Stookanovskaya*** *(Kiev)*

Summary

The application of the diaphragm method for studying the kinetics of catalytic processes on porous catalysts requires fastening and packing samples in reactors in the form of diaphragms. Strong samples of a catalyst in metallic reactors are usually packed with talc. In case it is necessary to fasten and pack less strong catalysts in glass or quartz reactors, the use of the ground-edge method described in the present paper is to be recommended.

# О РАБОТЕ СО ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

*П. П. Пугачевич*

Очистку щелочных металлов, получение сплавов или амальгам, содержащих эти металлы, производят обычно в инертной атмосфере [1] или в вакууме [2]. Однако советы, которые даются при этом в различных руководствах, для своего выполнения часто требуют сложного аппаратурного оформления; во многих случаях не гарантируют достаточной степени очистки, а иногда оказываются просто сомнительными, как, например, рекомендации Стронга (см. [3] стр. 377).

Предлагаемые ниже способы работы со щелочными металлами были испытаны автором в течение ряда лет, оказались довольно простыми и надежными.

Для очистки натрия и калия собиралась стеклянная аппаратура, представленная на рис. 1. Кусочки металла, предварительно промытые в бензоле и очищенные от окисной пленки, загружались в воронку *1*, трубка *2* запаивалась и в системе создавался вакуум. После продолжительного прогрева и непрерывной откачки диффузионным насосом температура в *1* поднималась настолько, что металл, содержащийся в воронке, плавился и стекал, отфильтровываясь от окислов, в стакан *3*, откуда отгонялся в резервуар *4*. Последний отпаивался от вакуумной установки по линии *c—c*, содержимое его при 100—150° разливалось по ампулам *5*, каждая из которых имела тонкостенный шарик *6*, и ампулы отпаивались от *4*.

Работа с металлическим цезием, который хранится обычно в атмосфере аргона в запаянных ампулах или в ампулах с притертыми пробками на вакуумной смазке, происходила несколько иначе. Это объясняется тем, что цезий при комнатной температуре бурно реагирует с воздухом, парами воды в воздухе и даже с углекислым газом.

Для того чтобы исключить его окисление, ампула с цезием охлаждалась нами жидким азотом в течение 10—15 мин. и разрезалась нагретой стеклянной палочкой путем соприкосновения последней с меткой, сделанной на ампуле стеклодувным потом еще до ее охлаждения. Часть ампулы, содержащая цезий, быстро вносилась в резервуар *1* (рис. 2); резервуар закрывался стеклянной пробкой на вакуумной замазке, и в нем тотчас же создавался форвакуум. Иней, которым покрывалась ампула, после того как она вынималась из жидкого азота, быстро испарялся; вслед за этим резервуар *1* снаружи слегка обогревался пламенем ручной стеклодувной горелки, цезий плавился, стекал в ампулу *2* с тонкостенным шариком *3*, и она отпаивалась от резервуара *1*.

Для очистки цезия от окислов и других загрязнений, которые попадали при этом в ампулу *2*, собиралось приспособление, представленное на рис. 3. После тщательной термовакуумной обработки системы с применением откачки диффузионным насосом и вымораживания жидким азотом железный боек *1* в стеклянной рубашке при помощи соленоида *2*, питаемого переменным током через латр, поднимался на высоту 6—8 *см*; при размыкании тока в соленоиде боек падал вниз и разбивал тонкостенный стеклянный шарик ампулы с цезием. Вслед за этим боек при помощи того же соленоида поднимался наверх (его положение указано на рис. 3 пунктиром), цезий отгонялся в паук *3*; последний отпаивался от вакуумной установки по линиям $c - c$ и $c_1 - c_1$, щелочной металл разливался по ампулам *4*, и они, в свою очередь, отпаивались от паука.

Очищенный таким способом цезий имел блестящую поверхность золотистого цвета и не содержал видимых следов загрязнений.

При отгонке щелочных металлов следует иметь в виду, что они реагируют с обычными сортами стекла; стекло окрашивается в коричневый цвет и делается очень хрупким. Поэтому щелочные металлы должны перегоняться при минимальных температурах, равных, соответственно, для натрия и калия ~200 и ~250°, а для цезия 350—400° С, поскольку он даже при таких температурах не реагирует заметно со стеклом. Содержащиеся в ампулах *4* щелочные металлы могли применяться для получения амальгам или сплавов.

Для приготовления, например, амальгам собиралась система из молибденового стекла, изображенная на рис. 4 и состоявшая из ртутного дегазатора *1*, резервуара *2* для ампулы со щелочным металлом и паука *3* для амальгам.

В резервуар *4* дегазатора через отросток *5* заливалось определенное количество ртути, отросток *5* запаивался, и система в течение многих часов подвергалась нагреванию при непрерывной откачке диффузионным насосом.

Паук *3*, резервуар *6*, а также трубки *7* и *8* нагревались до 450—500°, резервуар *2*, содержащий ампулу со щелочным металлом, нагревался в зависимости от металла от 150 до 300°. Ртуть в резервуаре *4* нагревалась до 380—400°, интенсивно испарялась,

попадала в водяной холодильник, конденсировалась и по трубке *9* снова попадала в резервуар *4* Нагревание ртути до высокой температуры, превышающей точку кипения ее на 20—40°, а также нагрев паров ртути в трубке *8* до 450 — 500°, способствовал хорошей дегазации и частичному разрушению органических соединений, загрязняющих ртуть.

Стеклянный поплавок *10*, имеющий сферический шлиф, препятствовал проникновению паров ртути в левую часть системы.

После 4—6-часового прогрева ртути резервуар *6*, трубки *7* и *8* охлаждались до комнатной температуры, и ртуть из *4* начинали отгонять при 370° в резервуар *6*.

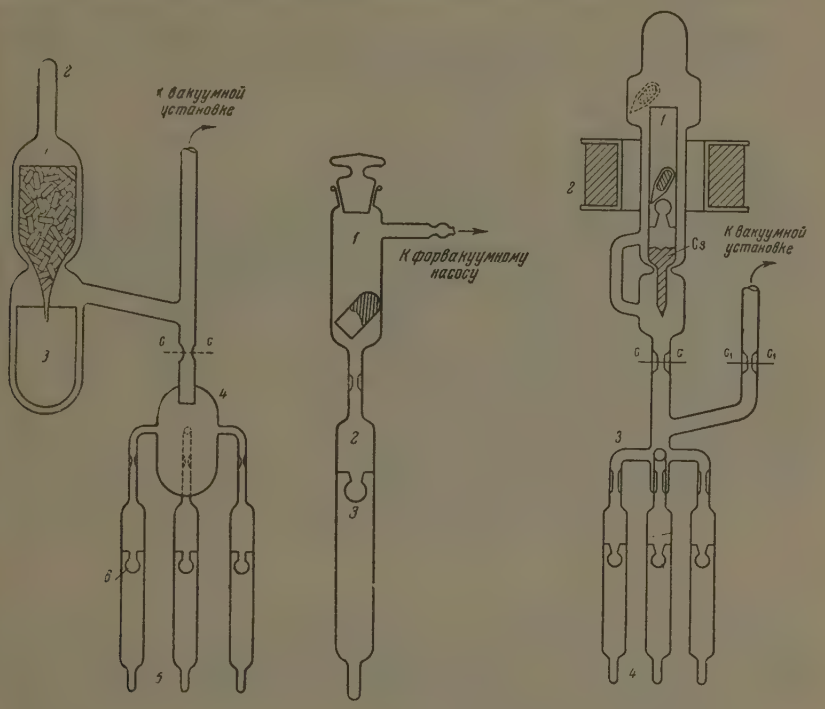



Рис. 1 Рис. 2 Рис. 3

ртуть, конденсирующаяся при этом в трубке *8*, стекала вниз, приподнимала стеклянный поплавок *10* и попадала в *6*. Как видно из рис. 4, дегазатор позволял отбирать среднюю фракцию отгоняемой ртути.

После того как в резервуаре *6* накапливалось достаточное количество ртути, он нагревался до 250—300°С, ртуть начинала отгоняться, конденсировалась в *7* и стекала в *11*. Одновременно с этим, при помощи соленоида, подобно тому, как это было описано выше, вскрывали ампулу со щелочным металлом, находящуюся в *2*, и начинали его отгонять в *12*. Ртуть, отгоняемая из *6* и стекающая по трубкам *7* и *12*, растворяла щелочной металл, и получающаяся при этом амальгама стекала в *11*.

Отгонку щелочного металла следует производить осторожно и при температуре не ниже 250° С, так как в противном случае пары ртути будут проникать в *2* и поглощаться щелочным металлом. В результате в ампуле, содержащей щелочной металл, образуются интерметаллические соединения и отгонка металла прекратится. Ртуть из *6* должна отгоняться настолько интенсивно, чтобы при растворении ею щелочного металла в *12* была исключена возможность образования очень концентрированных — твердых амальгам, поскольку такие амальгамы могут забить сужение *c* — *c* (рис. 4) и при дальнейшем растворении их ртутью большие количества тепла, выделяющегося при этом, могут привести к разрушению стеклянных трубок.

Когда отгонка щелочного металла и ртути заканчивалась, паук *3* в горячем состоянии отпаивался от вакуумной установки по линиям *c* — *c* и $c_1$ — $c_1$, содержимое в *11* тщательно перемешивалось и паук поворачивался на 180°. Амальгама, отфильтровываясь через ряд узких капилляров, попадала в *13* и путем наклона паука разливалась по ампулам *14*, которые затем отпаивались от него. Приготовленные таким способом амальгамы могли храниться годами и не меняли своих свойств.

Если амальгаму требовалось перевести в прибор, в котором производилось исследование ее свойств, то собиралась система, представленная на рис. 5. Система подвергалась термовакуумной обработке, причем ампула *1* с амальгамой и резервуар *2* могли нагреваться до 350°, а остальные части системы до 450—500° С. После этого с помощью

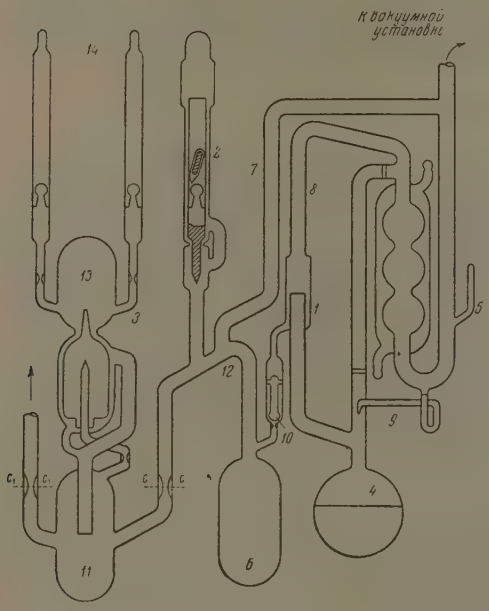



Рис. 4

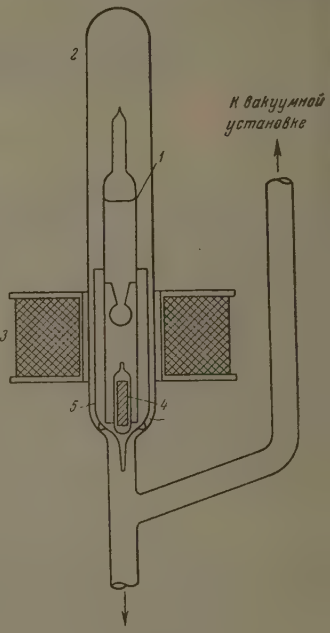



Рис. 5

соленоида *3* и железного бойка *4* в стеклянной рубашке разрушался тонкостенный шарик ампулы, и амальгама, отфильтровываясь через воронку *5*, имеющую по бокам ряд узких отверстий, попадала в рабочий прибор; последний отпаивался, и содержащаяся в нем амальгама подвергалась исследованию.

Академия наук СССР
Институт общей и неорганической
химии им. Н. С. Курнакова

Поступила
30.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Брауэр, Руководство по препаративной неорганической химии, ИИЛ, М., 1956.
2. Б. П. Беринг, Н. Л. Покровский, Журн. физ. химии, 7, 509, 1936.
3. Д. Стронг, Практика современной физической лаборатории, Гостехиздат, М.—Л., 1948.

## WORK WITH ALKALI METALS

*P. P. Pugachevich (Moscow)*

Summary

In this paper methods are described of purifying alkali metals in vacuo and production techniques for alkali metal amalgams. The glass devices used for these purposes have no vacuum taps, ground-in stoppers, or rubber tubes; thus the purity of the metals and amalgams is not affected by the vapour of the vacuum lubricant water, or otherwise. The alkali metal amalgams produced remained unaltered in quality through years of storage.

## ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

# РАВНОВЕСИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ВО ВНЕШНЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

*Б. Л. Тиман*

Влияние физических факторов на протекание химических реакций представляет как теоретически, так и практически большой интерес.

В работе [1] был рассмотрен вопрос о влиянии ионов на химическую реакцию в газе. Представляет интерес рассмотреть вопрос о влиянии внешнего электрического поля на химическую реакцию, протекающую в любой фазе (твердой, жидкой и газообразной), в том случае, если исходными веществами реакции являются недипольные молекулы, а продуктами реакции являются дипольные молекулы. Такими реакциями являются реакции получения $H_2O$, $SO_2$, $HCl$, $NH_3$ и др. В этом случае качественные соображения указывают на то, что равновесие реакции в присутствии электрического поля смещается в сторону увеличения количества продуктов реакции. В самом деле, так как энергия взаимодействия дипольных молекул с электрическим полем по абсолютной величине больше, чем энергия взаимодействия недипольных молекул (исходных веществ), а по знаку она отрицательна, то равновесие реакции в электрическом поле должно сместиться в сторону увеличения количества продуктов реакции. Это следует из того, что в состоянии равновесия общая энергия системы должна быть минимальна при постоянных энтропии и температуре. Можно, оказывается, пользуясь методами статистической физики, вывести общие соотношения для учета влияния электрического поля на равновесие химической реакции.

Условием равновесия для любой реакции является равенство:

$$\sum_{i=1}^{n+1} \nu_i \mu_i = 0, \tag{1}$$

где $\mu_i$ $(1 \leqslant i \leqslant n)$ — химические потенциалы исходных веществ и $\mu_{n+1}$ — химический потенциал продуктов реакции; $\nu_i$ — коэффициенты.

Химические потенциалы $\mu_i$ $(1 \leqslant i \leqslant n+1)$ с учетом влияния электрического поля напряженности $E$ могут быть записаны следующим образом:

$$\begin{gathered} \mu_i = \mu_i' - \beta_i E^2 \quad (1 \leqslant i \leqslant n), \\ \mu_{n+1} = \mu_{n+1}' - E\,(d\,\overline{\cos\vartheta} + \beta_{n+1} E). \end{gathered} \tag{2}$$

Здесь $\mu_i'$ $(1 \leqslant i \leqslant n+1)$ — соответственно химические потенциалы веществ, вступающих в реакцию, и продуктов реакции в случае отсутствия поля, $\beta_i$ $(1 \leqslant i \leqslant n+1)$ — соответствующие поляризуемости, $d$ — дипольный момент молекул продукта реакции, $\overline{\cos\vartheta}$ — функция Ланжевена

$$\overline{\cos\vartheta} = -\frac{kT}{Ed} + \operatorname{cth}\frac{Ed}{kT}. \tag{3}$$

Химические потенциалы $\mu_i'$, как известно [2], равны

$$\mu_i' = kT \ln p_i + \chi_i(T), \tag{4}$$

где $p_i$ — парциальные давления частиц $i$ сорта в смеси, а $\chi_i(T)$ — некоторая функция от температуры:

$$\chi_i(T) = -kT \ln \left\{ \left( \frac{m_i kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \sum_{k_i} \exp\left( -\frac{\varepsilon_{k_i}}{kT} \right) \right\} - kT \ln kT.$$

Здесь $\varepsilon_{k_i}$ — уровни энергии молекулы $i$ сорта (не включая энергии поступательного движения); $m_i$ — масса молекулы $i$ сорта.

Подставляя выражения химических потенциалов из уравнения (2) в (1), получим

$$\sum_{i=1}^{n+1} kT \ln p_i^{\nu_i} + \sum_{i=1}^{n+1} \nu_i \chi_i(T) - \nu_{n+1} dE \cos\vartheta - \nu_{n+1} \beta_{n+1} E^2 - \sum_{i=1}^{n} \nu_i \beta_i E^2 = 0. \qquad (5)$$

Из последнего уравнения легко получить соотношение между парциальными давлениями в смеси, оно примет вид

$$\prod_i p_i^{\nu_i} = Kp(T) \exp\left\{\frac{\nu_{n+1} dE \overline{\cos\vartheta} + \nu_{n+1} \beta_{n+1} E^2 + \sum_{i=1}^{n} \nu_i \beta_i E^2}{kT}\right\},$$

где

$$Kp(T) = \exp\left\{-\frac{\Sigma \nu_i \chi(T)}{kT}\right\}.$$

Заменяя парциальные давления $p_i$ соответствующими концентрациями $c_i$ по формуле $p_i c_i P$, где $P$ — общее давление, окончательно получим

$$\prod_i c_i^{\nu_i} = p^{-\Sigma \nu_i} Kp(T) \exp\left\{\frac{\nu_{n+1} dE \overline{\cos\vartheta} + \nu_{n+1} \beta_{n+1} E^2 + \sum_{i=1}^{n} \nu_i \beta_i E^2}{kT}\right\}.$$

Таким образом получается, что соотношение равновесных концентраций реагирующих веществ существенно зависит от напряженности внешнего электрического поля. Полученное уравнение может быть применено для выяснения влияния электрического поля на равновесный состав любой реакции.

В качестве примера рассмотрим простейшую реакцию

$$O_2 + 2H_2 = 2H_2O. \qquad (7)$$

Как известно, молекулы $O_2$ и $H_2$— недипольные, а молекула воды обладает сравнительно большим дипольным моментом. Для реакции (7) в электрическом поле уравнение (6) можно переписать в следующем виде

$$\frac{c_1 c_2}{c_3^2} = \frac{1}{p} Kp(T) \exp\left\{-\frac{2dE \overline{\cos\vartheta} + 2\beta_3 E^2 - \beta_1 E^2 - 2\beta_2 E^2}{kT}\right\}. \qquad (8)$$

Здесь индексы 1, 2 и 3 соответственно относятся к молекулам $O_2$, $H_2$ и $H_2O$. Из уравнения (8) видно, что для того чтобы поле существенно влияло на сдвиг равновесия реакции в сторону увеличения равновесных концентраций молекул воды $c_3$, необходимо, чтобы выполнялось следующее неравенство:

$$2dE \overline{\cos\vartheta} + 2\beta_3 E^2 > \beta_1 E^2 + 2\beta_2 E^2. \qquad (9)$$

Практически всегда можно подобрать такие температуры и напряженности, чтобы выполнялось неравенство (9). При малых напряженностях поля можно записать $\overline{\cos\vartheta} = Ed / 3kT$.

Подставляя это выражение в неравенство (9), получим

$$\frac{2d^2}{3kT} + 2\beta_3 > \beta_1 + 2\beta_2.$$

Численная оценка этого неравенства показывает, что даже при небольших напряженностях электрического поля и при сравнительно высоких температурах величина $\frac{2d^2}{3kT} + 2\beta_3 \gg \beta_1 + 2\beta_2$. Неравенство (9) тем более будет выполняться в случае больших напряженностей поля и невысоких температур, когда $\overline{\cos\vartheta}$ будет определяться уравнением (3). Таким образом электрическое поле смещает равновесие реакции в сторону увеличения продуктов реакции и тем больше, чем больше напряженность поля. Из рассмотрения, аналогичного приведенному, также следует, что в случае, если вещества, вступающие в реакцию, состоят из дипольных молекул, а продукты реакции из недипольных, то электрическое поле смещает равновесие в сторону увеличения исходных веществ.

Аналогичные рассуждения применимы и к диссоциации молекул.

Днепропетровский горный институт им. Артема

Поступила 24.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Л. Тиман, ЖЭТФ, 27, 5, 1954
2. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, ГИТТЛ, 1951.

# О ФЛУКТУАЦИЯХ КООРДИНАЦИОННОГО ЧИСЛА В ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЯХ

*В. К. Прохоренко и И. З. Фишер*

Одной из основных характеристик структуры конденсированной системы является координационное число $z$. Однако в отличие от кристаллов, где $z$ является постоянным числом, в жидкостях $z$ оказывается термодинамической функцией $\bar{z} = z(T, v)$ и имеет смысл лишь соответствующей средней характеристики. Как и всякая термодинамическая величина, $z$ должно быть подвержено тепловым флуктуациям, и их оценка представляет большой интерес для понимания структуры жидкости.

Считая известной радиальную функцию распределения $g(r)$ для данной жидкости, можно определить координационное число, как

$$z = z(T, v) = \frac{4\pi}{v}\int_0^{r_1} g(r;\ T, v)\, r^2 dr, \tag{1}$$

где $v$ — средний объем, приходящийся на одну частицу жидкости, $r_1$ — расстояние до первого минимума на графике функции $g(r)$. Уравнение же для квадратичных флуктуаций $\overline{(\Delta z)^2}$ можно получить следующим образом. Как известно [1], флуктуации числа частиц в некоторой фиксированной области $G$ объема $V_G$ равны

$$\overline{\left(\Delta N_G\right)^2} = \overline{N}_G + \frac{1}{V^2}\int\limits_{(V_G)}\int\limits_{(V_G)} \{F_2(q, q') - F_1(q)\, F_1(q')\}\, dq\, dq', \tag{2}$$

где $F_1(q)$ и $F_2(q, q')$ — простая и бинарная функции распределения соответственно. Нас интересует объем $V_G$, не неподвижно закрепленный в пространстве, а неизменно связанный с некоторой частицей жидкости. По отношению к этой частице, закрепленной в точке $q''$, роль простой и бинарной функций распределения играют функции:

$$\widetilde{F}_1(q \mid q'') = F_2(q, q''); \quad \widetilde{F}_2(q, q' \mid q'') = F_3(q, q', q'') \tag{3}$$

(подробней в [2]), и если выбрать область $G$ в виде сферы радиуса $r_1$ возле точки $q''$, то из (2) получим

$$\overline{(\Delta z)^2} = \bar{z} + \frac{1}{V^2}\int\limits_{(V_G)}\int\limits_{(V_G)} \{F_3(q, q', q'') - F_2(q, q'')\, F_2(q', q'')\}\, dq\, dq'. \tag{4}$$

Учитывая, что $F(q, q') = g(|q - q'|)$, и воспользовавшись суперпозиционным приближением

$$F_3(q, q', q'') = g(|q - q''|)\, g(|q - q''|)\, g(|q' - q''|), \tag{5}$$

мы после простых преобразований, учитывая (1), получим

$$\overline{(z - \bar{z})^2} = \bar{z} - \bar{z}^2 + \frac{8\pi^2}{V^2}\int_0^{r_1}\int_0^{r_1} g(r)\, g(\rho) \left\{\int\limits_{|r-\rho|}^{r+\rho} g(t)\, t dt\right\} \rho r d\rho dr. \tag{6}$$

По этой формуле нами были подсчитаны флуктуации координационного числа в жидком аргоне при помощи экспериментально определенных функций $g(r)$ из [3]. Результаты приведены в таблице.

| $T$°K | $\bar{z}_1$ | $\sqrt{\overline{(\Delta z)^2}}$ | $\sqrt{\overline{(\Delta z)^2}}/\bar{z}$ |
|---|---|---|---|
| 91,8 | 6,8 | 1,6 | 0,24 |
| 126,7 | 6,0 | 1,0 | 0,27 |
| 144,1 | 6,7 | 2,0 | 0,30 |
| 149,3 | 8,5 | 2,2 | 0,26 |

Приведенные данные относятся к состояниям жидкого аргона, взятым вдоль кривой испарения, при этом первая точка близка к тройной, а последняя — близка к критической. Большое значение $z$ (и соответственно малое $\overline{(\Delta z)^2}$) в последней строке таблицы связано не с уплотнением систем, а ее разрыхлением, вызывающим большое значение $r_1$.

Данные двух последних столбов таблицы свидетельствуют об очень больших флуктуациях координационного числа в жидком аргоне. Можно полагать, что картина су-

щественно не изменится и в случае других жидкостей, что заставляет критически отнестись к употреблению понятия координационного числа в теории жидкостей

Белорусский государственный
университет
Минск

Поступила
30.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Боголюбов, Проблема динамической теории в статистической физике, Гостехиздат, 1946.
2. И. З. Фишер, ЖЭТФ, 21, 1109, 1951.
3. A. Eisenstein, S. Gingrich, Phys. Rev., 61, 261, 1942.

# О РОЛИ ПРИМЕСЕЙ В ЯВЛЕНИЯХ ПРЕДПЛАВЛЕНИЯ

*В. Ю. Урбах*

Многочисленными исследованиями было установлено, что вблизи точек плавления наблюдаются аномалии теплоемкости, упругих констант, коэффициента расширения и других свойств веществ (см. [1]). В свое время эти аномалии приписывались исключительно влиянию примесей; с другой стороны, высказывалось мнение, что такое объяснение во всяком случае недостаточно, и что, помимо возможного наличия примесей, необходимо также учитывать имманентные свойства самого вещества.

В связи с этим возникла теория гетерофазных флуктуаций [2—6], основная идея которой состоит в том, что вблизи точки плавления флуктуации противоположных знаков несимметричны: в то время как одна не меняет состояния тела, вторая ведет к плавлению части вещества, поэтому они при усреднении не погашаются, и среднее значение термодинамического потенциала оказывается несколько измененным.

Однако в недавней работе В. Н. Кострюков и П. Г. Стрелков [7] «не обнаружили предплавления у достаточно чистой (99,999%) ртути; наоборот, в присутствии загрязнений таллия, цинка или обоих этих металлов вместе — развивалось характерное предплавление». Отсюда авторы делают правильный вывод, что «анализ природы предплавления... всегда должен начинаться с предположения о загрязненности исследуемого вещества»; в то же время выражается сомнение в том, что «для объяснения предплавления необходимо привлекать гетерофазные флуктуации».

Последнее заключение представляется нам неверным.

Прежде всего напомним, что вопрос о влиянии примесей на явления предплавления подвергался и ранее экспериментальному исследованию в работах Уббелоде [8] и М. Корнфельда и П. Шестихина [9], причем было обнаружено, что изменение количества примесей почти не сказывается на характере и величине аномалий. С другой стороны, Г. М. Бартенев [2] показал теоретически, что количественно этот эффект совершенно недостаточен для объяснения наблюдающихся аномалий.

Возникшее, таким образом, противоречие (примеси сами по себе не могут объяснить аномалий, но в то же время без примесей аномалий нет) можно устранить, если принять, что примеси служат только «затравкой» для развертывания флуктуационного процесса, центрами образования зародышей подобно тому, как примеси, электрические заряды и другие неоднородности служат центрами кристаллизации в переохлажденной жидкости; отсутствие таких неоднородностей может затруднить и даже вообще предотвратить кристаллизацию, но это не значит, что основной (или, тем более, единственной) причиной кристаллизации жидкости является наличие в ней неоднородностей.

С этой точки зрения становится понятным существенное влияние введения совсем малых количеств примесей [7] и незначительное влияние дальнейшего повышения концентрации примесей [9].

Указанные представления можно несколько конкретизировать, используя аппарат теории гетерофазных флуктуаций Я. И. Френкеля [4]. Согласно этой теории, число зародышей, содержащих $g$ молекул при температуре $T = T_0 + \Delta T$, дается выражением

$$N_g = N e^{-\beta g - \mu g^{2/3}}$$

где $\beta \approx \frac{\Lambda}{RT_0^2} \cdot \Delta T$, а $\mu$ характеризует поверхностное натяжение на границе между фазами. Известно, однако, что ничтожные примеси способны заметно понизить поверхностное натяжение, что, в свою очередь, вызовет значительное увеличение числа зародышей, а это приведет к аномальному росту теплоемкости; это видно также непосредственно из формулы Я. И. Френкеля для теплоемкости

$$\Delta C = \frac{\Lambda^2}{RT_0^2} \int_{g_0}^{\infty} g^2 e^{-\beta g - \mu g^{2/3}} dg,$$

где $g_0$ — наименьшее число молекул в зародыше. Ввиду отсутствия в настоящее время численных данных о поверхностном натяжении между твердой и жидкой фазами (и тем более о зависимости его от добавок других веществ) дальнейшие количественные оценки пока невозможны.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступило
2.XI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Г. Хомяков, В. А. Холлер и С. А. Жванко, Вестн. МГУ, № 3, 41, 1952.
2. E. Brody, Phys. Zs., 23, 197, 1922.
3. W. Band, Journ. Chem. Phys., 7, 324, 1939.
4. Я. И. Френкель, ЖЭТФ, 9,952, 1939; Кинетическая теория жидкостей, М.—Л. Акад. Наук СССР, 1945, гл. VII, § 2 и 3.
5. Г. М. Бартенев, Диссертация, 1946, МХТИ им. Менделеева, гл. VI.
6. Г. М. Бартенев, Журн. физ. химии, 22, 587, 1948; ЖЭТФ, 20, 218, 1950.
7. В. Н. Кострюков и П. Г. Стрелков, Журн. физ. химии, 28, 1825, 1954.
8. A. Ubbelohde, Trans. Farad. Soc., 34, 292, 1938.
9. М. Корнфельд и П. Шестихин, ДАН, 36, 58, 1942.

## *ХРОНИКА*

# СОВЕЩАНИЕ ПО РАСПРЕДЕЛЕНИЮ ТОКА ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ МЕТАЛЛОВ

22—23 апреля состоялось совещание, посвященное проблеме распределения тока при электроосаждении металлов, созванное Институтом физической химии АН СССР, Московским научно-техническим обществом приборостроения и Комитетом коррозии и защиты металлов ВСНТО.

Совещание открылось вступительным словом члена-корреспондента Академии Наук СССР В. И. Спицина, который отметил большую значимость проблемы распределения тока и металла на электродах для технической электрохимии и особенно для гальваностегии.

Вопросу теории распределения тока в электролитической ячейке был посвящен обстоятельный доклад проф. В. Г. Левича (Москва). Подчеркнув необходимость раздельного учета влияния омического падения напряжения, химической и концентрационной поляризации, докладчик рассмотрел возможность аналитического решения задач, возникающих в различных предельных случаях. В области плотностей тока, далеких от предельных значений, концентрационной поляризацией можно пренебречь. Если можно пренебречь и ролью омической составляющей, то решающим фактором оказывается химическая поляризация, и ток практически равномерно распределяется на катоде. Если определяющим оказывается омическое падение напряжения то возникает типичная электростатическая задача с постоянным значением электродных потенциалов на границах.

В случае, когда роль химической поляризации невелика и можно предположить линейную зависимость потенциала от плотности тока, задача усложняется, однако принципиально может быть решена. Если же химическая поляризация сравнима по величине с омической составляющей, то граничные условия нелинейны и возможность аналитического решения задачи, по мнению докладчика, безнадежна. Такие задачи могут быть легко решены с помощью счетно-решающих машин. Вблизи предельной плотности тока концентрационная поляризация оказывает уже существенное влияние на распределение тока. В этом случае распределение потенциала не подчиняется уравнению Лапласа, так как раствор вблизи электродов не электронейтрален.

В согласии с докладом проф. В. Г. Левича прозвучало выступление доцента А. В. Измайлова (Чимкент), в докладе которого также подчеркивалась необходимость различать концентрационную и химическую поляризацию. Знание природы поляризации позволяет правильно ориентироваться в выборе параметров электролиза, от которых зависит равномерность распределения тока и металла на катоде в исследуемой электрохимической системе. В докладе на значительном экспериментальном материале было показано наличие зависимости между рассеивающей способностью электролитов и энергией активации.

В докладах доцента И. П. Гнусина (Гомель), посвященных моделированию электрохимических систем, был подробно рассмотрен метод исследования полей электролизеров с помощью электроинтегратора и сообщены некоторые результаты построения поля щелевой электролитической ячейки. При разработке методики исследования автором был привлечен предложенный им критерий подобия, в который с целью упрощения введена постоянная, характеризующая поляризуемость. И. П. Гнусин изложил также метод построения электрохимической модели с помощью осциллографа. Для того в геометрически подобной модели электролизера подбирают такие условия электролиза, при которых получается заданная кривая изменения потенциала от плотности тока, рассчитанная по поляризационным характеристикам электролизера — натуры при линейному изменению размеров модели.

Доклад доцента Л. И. Каданер (Харьков) был посвящен проблеме равномерности технической гальваностегии. В докладе была показана количественная связь равномерности распределения металла и тока на катоде с себестоимостью нанесения покрытия и скоростью процесса осаждения металла. Была освещена роль геометрических параметров в распределении тока и металла на покрываемых предметах и рассмотрены типичные, наиболее важные для практики, случаи геометрических характеристик электролизеров.

В докладе было отмечено влияние микрорельефа на распределение тока по макрорельефу поверхности катода, в частности влияние обрастания краев электрода, кон-

тактных приспособлений, экранов и т. д. В отдельном сообщении были рассмотрены условия точного моделирования электрохимических систем и выбор всех переходных коэффициентов.

Доклад А. В. Леонтьева (Казань) был посвящен применению радиографического метода для изучения распределения металла на катоде. Соосаждение радиоактивных изотопов при электролитическом нанесении металла с последующим облучением фотопленки при контакте ее с покрытием и количественной оценкой результатов с помощью микрофотометра позволили получать достаточно точные данные о толщине покрытия на отдельных участках катода. Данные фотометрирования, автоматически регистрировавшиеся самозаписывающим прибором, давали картину распределения металла на катоде.

В докладе Г. С. Воздвиженского и Н. В. Кульпиной сообщалось о влиянии плотности тока на ряд свойств, характеризующих качество гальванических покрытий — микроструктуру, блеск, степень совершенства текстуры, микротвердость. Характерная особенность, обнаруженная в процессе исследования,— отсутствие монотонности в изменении свойств с ростом плотности тока, наличие экстремальных точек. Докладчики считают необходимым учитывать изменения качества осадков, вызванного неравномерностью распределения тока на поверхности катода.

На совещании была подвергнута обсуждению монография А. Т. Ваграмяна и Т. Б. Ильиной-Какуевой «Распределение тока на поверхности электродов при электроосаждении металлов». Выступающие отмечали, что эта книга, благодаря доступности и ясности изложения, стала настольной книгой инженерно-технических работников гальванических цехов. Был отмечен недостаточный тираж и высказаны пожелания о целесообразности переиздания этой книги при сохранении ее объема. В то же время были высказаны пожелания об издании фундаментальной монографии, посвященной распределению тока и металла на электродах.

В развернувшейся дискуссии была отмечена путаница, допускаемая в применении таких терминов, как рассеивающая способность, кроющая способность и т. д. Для унификации терминологии и единообразия понятий, вкладываемых в содержание терминов, была создана комиссия в составе ведущих специалистов.

Совещание решило обратиться в Счетно-математический центр АН СССР с просьбой принять выполнение вычислительной работы по расчету наиболее важных, типичных для технической гальваностегии полей.

*Л. И. Каданер*

# РЕЦЕНЗИИ

П. Селвуд. **Магнетохимия.** Издание второе, Нью-Йорк, 1956, 435 стр. Magnetochemistry by Pierce W. Selwood, Second Edition, Interscience Publishers, New York — London, 1956, p. 435.

Второе издание монографии Селвуда, известного своими работами в области магнитного изучения катализа, представляет интерес для всех работающих в области магнетохимии, благодаря имеющемуся в ней большому обзорному материалу.

Тринадцать лет, отделяющие первое издание (1943 г.; русский перевод — 1949 г.) от второго, были годами бурного развития магнетохимии. Возникли новые многообещающие направления магнетохимических исследований, например исследования магнеторезонансных явлений, начали широко изучаться магнитные явления, ранее привлекавшие незначительное внимание. Полный обзор многочисленных магнетохимических работ стал весьма трудной задачей. В монографии Селвуда цитируется около 2000 оригинальных работ, и все же, как указывает и сам автор, гораздо больше работ пропущено, чем упомянуто.

При этом далеко не всегда, пропущенные работы являются менее важными, чем упомянутые. Особенно это относится к работам советских авторов. Вообще, судя по примечаниям к некоторым из упоминаемых советских работ, они в оригинале были недоступны автору. От обзора работ по изучению некоторых интересных для магнетохимии явлений (например, магнетооптических и т. п.) автор отказался, так как объем монографии, почти в два раза превышающий объем первого издания, грозил слишком сильно разрастись.

Весь материал представлен в 15 главах.

1. Классическое определение средней восприимчивости; 2. Измерение главных восприимчивостей; 3. Удельное намагничивание и термомагнитный анализ; 4. Резонансные методы; 5. Атомный диамагнетизм, 6. Молекулярный диамагнетизм; 7. Молекулярная диамагнитная анизотропия; 8. Атомный парамагнетизм; 9. Некоторые приложения атомного парамагнетизма; 10. Координационные соединения; 11. Молекулярный парамагнетизм; 12. Ферромагнетизм; 13. Антиферромагнетизм; 14. Металлический диамагнетизм и парамагнетизм; 15. Магнетохимия и гетерогенный катализ.

Большинство глав начинается с небольшого теоретического введения. Как и в первом издании, теоретические предпосылки, даваемые в книге, никак не претендуют на глубокое изложение физической сущности рассматриваемых явлений. Селвуд адресует свою книгу широкому кругу химиков, ставя своей целью «...показать, какие сведения химического характера могут быть получены из магнитных измерений и указать, как эти измерения могут быть сделаны». Особенно интересует автора применение магнитных исследований для решения вопросов структурной химии. Теоретические предпосылки в монографии даны исходя именно из этой задачи и намеченного круга читателей. Для более глубокого ознакомления с предметом Селвуд отсылает к известным монографиям по теории магнетизма.

Экспериментальный материал, как в отношении методов измерения, так и в отношении полученных результатов, изложен хорошим, ясным языком. Во многих случаях изложение иллюстрируется четко выполненными рисунками и графиками. На наш взгляд, автор мог бы в значительно большей мере, чем это сделано в книге, представить излагаемый материал в виде таблиц, удобных для сопоставления полученных к настоящему времени экспериментальных данных и сосредотачивающих внимание читателя на отклонениях, которые должны представлять особый интерес для исследователя.

В целом можно сказать, что достоинства рецензируемой книги превышают ее недостатки, тем более что главный ее недостаток — не вполне строгое изложение теоретических вопросов — легко восполним (см., например, Я. Г. Дорфман «Магнитные свойства и строение вещества», Изд-во технико-теоретической литературы, М., 1955). Можно высказать пожелание о переводе второго издания монографии П. Селвуда на русский язык.

*В. И. Белова*

## СОДЕРЖАНИЕ


Г. М. Бартенев. Строение и эластические свойства силикатных стекол 1917
И. С. Поминов. К вопросу о сольватации ионов неодима в спирто-водных растворах . . . . . 1926
М. А. Кривоглаз. К теории почти полностью упорядоченных и слабых твердых растворов . . . . . 1930
Д. Н. Грицан и А. М. Булгакова. Влияние добавок на температурный эффект на катоде и на катодную поляризацию при электроосаждении порошкообразного кадмия . . . . . 1943
О. М. Полторак. Симметрия молекул. I. Об одной общей стереохимической закономерности. . . . . 1949
И. Л. Ройх. Новый фотографический метод исследования атмосферной коррозии металлов в ранней стадии . . . . . 1959
А. Е. Луцкий и Е. М. Обухова. Молекулярные постоянные и макрофизические свойства смесей. II. Плотность жидких бинарных смесей. 1964
Я. И. Турьян и Г. Ф. Серова. Поляризация при полярографировании пиридиновых комплексов никеля и кобальта . . . . . 1976
А. И. Левин и С. А. Пушкарева. Адсорбционные явления и катодные процессы при электроосаждении железа в компактной и порошкообразной форме . . . . . 1983
В. Л. Хейфец и Б. С. Красиков. О зависимости точек нулевого заряда некоторых металлов от pH . . . . . 1992
Л. П. Филиппов. Использование теории подобия для описания свойств жидкостей. III . . . . . 1999
И. А. Мясников. Исследование связи между электропроводностью адсорбционными и сенсибилизирующими свойствами окиси цинка. II. Электронные явления в ZnO при каталитических и фотокаталитических процессах в газовой фазе . . . . . 2005
С. Ю. Елович и В. Н. Прусаков. Изучение хроматографии многовалентных ионов с помощью меченых атомов. III. Вытеснительная хроматография ионов $Ce^{3+}$ при ультрамалых заполнениях адсорбента . . . . . 2012
Н. В. Кулькова и М. И. Темкин. Определение свободной энергии кислорода в поверхностном слое окислительных катализаторов. I . . . . . 2017
К. П. Мищенко и И. С. Поминов. Сольватация ионов в растворах электролитов. V. Координационные числа гидратации ионов меди, кобальта и неодима в спирто-водных растворах . . . . . 2026
Л. Н. Антипин и В. К. Дудырев. Поведение углеродистого анода при электролизе криолит-глиноземных расплавов . . . . . 2032
С. И. Дракин и А. К. Мальцев. Электродиффузия в сплаве калий — натрий . . . . . 2036
З. А. Иофа, А. Н. Фрумкин и Э. А. Мазниченко. Влияние природы катионов на скорость выделения водорода из щелочных растворов . . 2042
Г. Д. Любарский и С. К. Ермакова. Исследование хромалюминиевых катализаторов дегидрирования углеводородов в связи с их адсорбционными характеристиками . . . . . 2052
Д. Д. Чегодаев, Н. А. Бугоркова, А. А. Кузнецова и Н. Е. Явзина. О природе сферолитов в политрифторхлорэтилене . . . . . 2061
В. Г. Плюснин и Н. М. Родигин. Закономерности замещения атомов водорода в бензольном ядре алкильными группами . . . . . 2066
З. В. Звонкова. О природе химической связи в комплексных роданидах металлов . . . . . 2074
Т. В. Антипина и О. В. Исаев. Каталитическая активность алюмосиликатов, обработанных щелочью. II . . . . . 2078
Л. И. Каданер. Распределение тока в щели и цилиндрическом отверстии при одновременной работе внешней плоской поверхности катода . . . . . 2085
А. Ю. Прокопчик, П. К. Норкус и А. М. Лунецкас. Смешанные гидроокисные катализаторы. II . . . . . 2093
Н. М. Туркельтауб. Распределительный хроматографический метод разделения и анализа углеводородных газов . . . . . 2102
К. В. Астахов и М. Г. Фоменко. Определение констант нестойкости внутрикомплексных соединений щелочноземельных металлов с этилендиаминотетрауксусной кислотой с помощью изотопа $Ca^{45}$ . . . . . 2110

К. Б. Яцимирский. Энтропия многоатомных ионов . . . . . 2121
А. А. Исирикян и А. В. Киселев. Теплота адсорбции паров *н*-гексана и *н*-гептана на силикагелях . . . . . 2127

Методы и техника физико-химического исследования

Г. П. Корнейчук и Н. А. Стукановская. Способы уплотнения образцов при исследовании кинетики каталитических процессов методом диафрагм . . . . . 2138
П. П. Пугачевич. О работе со щелочными металлами . . . . . 2140

Письма в редакцию

Б. Л. Тиман. Равновесие химических реакций во внешнем электрическом поле . . . . . 2143
В. К. Прохоренко и И. З. Фишер. О флуктуациях координационного числа в простых жидкостях . . . . . 2145
В. Ю. Урбах. О роли примесей в явлениях предплавления . . . . . 2147

Хроника

Л. И. Кадапер. Совещание по распределению тока при электроосаждении металлов . . . . . [illegible]

Рецензии

В. И. Белова. Рецензия на книгу Селвуда «Магнетохимия» . . . . . 2151

---

CONTENTS

G. M. Bartenev. The Structure and Elastic Properties of Silicate Glass . . 1917
I. S. Pominov. On the Solvation of Neodymium Ions in Alcohol-Aqueous Solutions . . . . . 1926
M. A. Krivoglaz. On the Theory of Almost Completely Ordered Solid Solutions and Weak Solid Solutions . . . . . 1930
D. N. Gritsian and A. M. Bulgakova. The Influence of Certain Substances Added to Electrolyte on the Cathode Temperature Effect and Polarization in the Case of Electrodeposition of Cadmium Powder . . . . . 1943
O. M. Poltorak. On a General Stereochemical Regularity . . . . . 1949
I. L. Roikh. A New Photographic Method for Investigating the Corrosion of Metals in the Early Stages . . . . . 1959
A. E. Lutsky and E.M. Obukhova. Molecular Constants and Macrophysical Properties of Mixtures. II. The Density of Liquid Binary Systems . . . . 1964
Ya. I. Turian and G. F. Serova. Polarization in the Polarography of the Pyridine Complexes of Nickel and Cobalt . . . . . 1976
A. I. Levin and S. A. Pushkareva. Adsorption Phenomena and Cathodic Processes Involved in the Electrodeposition of Iron Both in the Compact Form and as a Powder . . . . . 1983
V. L. Heifets and B. S. Krasikov. The Relation of the Zero Charge Points of Certain Metals to pH. . . . . 1992
L. P. Filipov. The Use of the Similarity Theory in Describing the Properties of Liquids III . . . . . 1999
I. A. Myasnikov. An Inquiry into the Relation between Conducting, Adsorptive and Sensibilizing Properties of Zinc Oxide. II. Electronic Phenomena in ZnO, Related to Catalytic and Photocatalytic Processes . . . . . 2005
S. Yu. Elovich and V. N. Prusakov. The Study of Multivalent Ion Chromatography by Means of Labelled Atoms. III. Displacement Chromatography of $Ce^{+3}$ Ions with Ultrasmall Concentrations of the Adsorbent Filler . . . . . 2012
N. V. Kulkova and M. I. Temkin. Determination of the Free Energy of Oxygen in the Surface Layer of Oxidizing Catalysts . . . . . 2017
K. P. Mishchenko and I. S. Pominov. Solvation of Ions in Electrolyte Solutions. V. Coordination Numbers of Copper, Cobalt Neodymium Ion Hydration in Alcohol-Aqueous Solutions . . . . . 2026
L. N. Antipin and V. K. Dudyrev. The Behavior of a Carbon Anode in the Electrolysis of Cryolite-Alumina Solutions . . . . . 2032
S. I. Drakin and A. K. Maltsev. Electrodiffusion in Potassium-Sodium Alloys . . . . . 2036
Z. A. Iofa, A. N. Frumkin and E. A. Maznichenko. The Influence of the Nature of Cations on the Rate of Hydrogen Evolution from Alkaline Solutions . . . . . 2042

G. D. Lubarsky and S. K. Ermakova. The Effect of Adsorption Characteristics on the Efficiency of Chromium-Aluminium Catalysts in the Dehydrogenation of Hydrocarbons . . . . . 2052
D. D. Chegodaev, N. A. Bugorkova, A. A. Kuznetsova and N. E. Yavzina. On the Nature of Spherulites in Polytrifluoro Chlorethylene . . . . . 2061
V. G. Plusnin and N. M. Rodigin. The Laws of Substitution of Hydrogen Atoms in the Benzene Nucleus by Alkyl Groups . . . . . 2066
Z. V. Zvonkova. On the Nature of the Chemical Bond in Complex Rhodanides of Metals . . . . . 2074
T. V. Antipina and O. V. Isaeva. The Catalytic Activity of Aluminium Silicates Treated with Alkali . . . . . 2078
L. I. Kadaner. Distribution of Current in a Slit and in a Cylindrical Hole when the External Plane Surface of the Cathode is also Involved . . . . . 2085
A. Yu. Prokopchik, P. K. Norkus and A. M. Lunetskas. Mixed Hydroxide Catalysts. II . . . . . 2093
N. M. Turkeltaub. A Distributional Chromatographic Technique for the Separation and Determination of Hydrocarbon Gases . . . . . 2102
K. V. Astakhov and M. G. Fomenko. The Use of the $Ca^{45}$ Isotope in the Determination of the Instability Constants of Intracomplex Compounds Formed by Alkali Earth Metals with Ethylenediaminotetraacetic Acid . . . . . 2110
K. B. Yatsimirsky. The Entropy of Polyatomic Ions . . . . . 2121
A. A. Isirikian and A. V. Kiselev. Heat of Adsorption of *n*-Hexane and *n*-Heptane Vapours on Silica Gels . . . . . 2127

## Experimental Methods and Techniques

G. P. Korneichuk and N. A. Stookanovskaya. Packing of Samples in Studying Kinetics of Catalytic Processes by Diaphragm Method . . . . 2138
P. P. Pugachevich. Work with Alkali Metals . . . . . 2140

## Communications to the Editor

B. L. Timan. Chemical Equilibrium . . . . . 2143
V. K. Prokhorenko and I. Z. Fisher. In the Case of Coordination Number Fluctuation in Simple Liquids . . . . . 2145
V. Yu. Urbakh. The Role of Impurities in the Prefusion Phenomena . . . . . 2147

## Chronicle

L. I. Kadaner. A Conference on the Distribution of Current in Electrodeposition of Metals . . . . . 2149

## Reviews

V. I. Belova. Selwood's Magnetochemistry . . . . . 2151

## К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Статьи, направляемые в Журнал физической химии, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Статьи должны быть изложены в наиболее сжатой форме, совместимой с ясностью изложения, и тщательно отредактированы в рукописи.

2. Статьи, излагающие результаты, проведенные в учреждениях, должны обязательно иметь направление учреждения.

В конце статьи автором должно быть указано название научного учреждения, в котором произведена работа.

3. Статья обязательно должна быть подписана автором, причем инициалы и фамилия автора должны быть четко повторены на машинке. К статье должны быть приложены адрес автора, место его работы, № телефонов для переговоров.

4. Статьи присылаются в редакцию в двух экземплярах, четко переписанные на машинке без помарок и вставок, на одной стороне листа, через два интервала, с оставлением с левой стороны листа поля в 4 *см*. Страницы рукописи должны быть пронумерованы по порядку, без литерных наращений( т. е. 7, 8, 9 и т. д., а не 7, 7а, 8, 9, 9а, 9б и т. д.).

5. Формулы и буквенные обозначения величин должны быть вписаны четко и ясно от руки. Особенное внимание следует обращать на тщательное изображение индексов и показателей степеней. Показатели и другие надстрочные значки отмечаются скобкой ⌣, а подстрочные — скобкой ⌢.

Необходимо делать ясное различие между заглавными и строчными буквами, для чего заглавные буквы подчеркнуть снизу двумя черточками (например, $\underline{\underline{O}}$), а строчные двумя черточками сверху (например, $\overline{\overline{o}}$), 0 (нуль) оставлять без подчеркивания. Это особенно относится к таким буквам, как *c* и *C*, *k* и *K*, *p* и *P*, и *u* и *U*, *s* и *S*, *z* и *Z*, *v* и *V*, *w* и *W*. Греческие буквы нужно обводить красным карандашом.

6. Рисунки должны быть выполнены на белой бумаге или на кальке тушью. Подписи и обозначения на рисунках должны быть сделаны карандашом. В тексте обязательно указать место для рисунков, вынося номер рисунка на поле. На обороте каждого рисунка должны быть поставлены фамилия автора, заглавие статьи, страница, к которой относится рисунок. Подписи к рисункам и фотографиям должны быть собраны на отдельном листе, прилагаемом к рукописи.

7. Следует избегать повторения одних и тех же данных в таблицах, графиках и тексте статьи.

8. Места, предназначенные к набору петитом, должны быть отмечены вертикальной чертой на полях.

9. Ссылки на литературу должны быть собраны в конце статьи в виде списка и заключать инициалы и фамилию автора в подлиннике, название журнала, том (подчеркнуть снизу), страницу и год, а для книг: инициалы и фамилию автора, точное название книги, наименование издательства, место и год издания.

В тексте ссылки на литературу обозначаются порядковой цифрой в квадратных скобках. Категорически не допускаются ссылки на не опубликованные работы (кроме диссертаций). Иностранные фамилии и термины даются в тексте в русской транскрипции, а в перечне литературы — в оригинальной транскрипции.

10. Не следует употреблять сокращенных слов, кроме общепринятых (т. е. и т. п., и т. д.).

Надлежит придерживаться следующих сокращений: килограмм — *кг;* грамм — *г;* грамм-молекула — *г-моль;* миллиграммолекула — *мг-моль;* метр — *м;* дециметр — *дм;* сантиметр — *см;* миллиметр— *мм;* литр— *л;* миллилитр — *мл;* квадратный сантиметра $см^2$; кубический сантиметр — $см^3$; орто-, мета-, пара- — *о-, м-* и *п-;* нормальный — *N*, децинормальный — 0,1 *N;* молярный — *M;* температура кипения — т. кип.; температура плавления — т. пл

11. Статью обязательно заканчивать формулировкой выводов. Вывод должен содержать не оглавление разделов работы, а краткое изложение ее итогов; кроме выводов представлять резюме на английском языке, можно писать по-русски; в этом случае перевод будет выполнен редакцией.

12. В случае представления двух или более статей одновременно необходимо указать желательный порядок их помещения.

13. Статьи, не отвечающие перечисленным требованиям, возвращаются авторам для переделки.

14. В присылаемой корректуре исправляются только типографские ошибки, никакие изменения и добавления не допускаются.

15. В случае направления автору статьи для согласования внесенных редакцией изменений сохраняется первоначальная дата поступления статьи в редакцию, но при возвращении статьи автору для серьезной переработки и исправления датой представления считается дата принятия редакцией к публикации.

16. Редакция высылает автору бесплатно 50 отдельных оттисков статьи.

Несоблюдение перечисленных условий задерживает печатание статьи.

Непринятые рукописи авторам не возвращаются.

## ИСПРАВЛЕНИЕ К СТАТЬЯМ

*Л. А. Николаев*

### «НЕКОТОРЫЕ СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ГОМОГЕННОГО КАТАЛИЗА»

Журнал физической химии, 31, вып. 6, стр. 1186, 1957 г.

| Напечатано | Должно быть |
|---|---|
| Фраза: «Внутримолекулярная перегруппировка» дана подзаголовком | Фраза: «Внутримолекулярная перегруппировка» относится к изображенной выше схеме |

*В. А. Тулупов*

### «ГИДРИРОВАНИЕ С ИОНАМИ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ»

Журнал физической химии, 31, вып. 2, стр. 519, 1957 г.

| Напечатано | Должно быть |
|---|---|
| В таблице 2 на стр. 520 скорость поглощения водорода обозначена $\Delta V_{H_2} \Delta V_{H_2}$/час | $\Delta V_{H_2}$/час |
| стр. 521, пятая строчка снизу каталитическим ядром | каталитическим ядом |
| стр. 521. Пропущена литература: | A. E. Mortell, M. Calvin, Chemistry of the Metal Chelate Compounds Ed. W. M. Latimer, N. Y., 1952, p. 426. |

*В. А. Тулупов*

### «О ЧАСТНОМ СЛУЧАЕ СВЯЗИ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ С ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМИ ВЕЛИЧИНАМИ»

Журнал физической химии, 31, вып. 4, стр. 925, 1957
Дата поступления статьи 12.III. 1956 г.

Т 08864 Подписано к печати 10/X 1957 г. Печ. л. 20,55 Уч.изд. л. 21,4
Формат бумаги 70×108¹/₁₆. Бум. л. 7,5 Зак. 1932 Тираж 4075 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Цена 22 руб. 50 коп.

# ОТКРЫТА ПОДПИСКА

## на журналы

## АКАДЕМИИ НАУК СССР НА 1958 год

| Название журнала | Количество номеров в год | Годовая подписная цена (в рублях) |
|---|---|---|
| Автоматика и телемеханика | 12 | 108 |
| Акустический журнал | 4 | 36 |
| Астрономический журнал | 6 | 90 |
| Биофизика | 6 | 72 |
| Биохимия | 6 | 90 |
| Ботанический журнал | 12 | 180 |
| Вестник Академии наук СССР | 12 | 96 |
| Вестник древней истории | 4 | 96 |
| Вопросы языкознания | 6 | 72 |
| Геохимия | 8 | 72 |
| Доклады Академии наук СССР (без папок) | 36 | 360 |
| Доклады Академии наук СССР (с 6 коленкоровыми папками с тиснением) | 36 | 384 |
| Журнал аналитической химии | 6 | 72 |
| Журнал высшей нервной деятельности им. И. П. Павлова | 6 | 90 |
| Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии | 6 | 45 |
| Журнал неорганической химии | 12 | 270 |
| Журнал общей биологии | 6 | 45 |
| Журнал общей химии | 12 | 270 |
| Журнал прикладной химии | 12 | 180 |
| Журнал технической физики | 12 | 225 |
| Журнал физической химии | 12 | 270 |
| Журнал экспериментальной и теоретической физики | 12 | 288 |
| Записки Всесоюзного минералогического общества | 6 | 72 |
| Зоологический журнал | 12 | 180 |
| Известия Всесоюзного географического общества | 6 | 54 |
| Исторический архив | 6 | 90 |
| Исторический архив в переплете | 6 | 99 |
| История СССР | 6 | 72 |
| Коллоидный журнал | 6 | 72 |
| Кристаллография | 6 | 72 |
| Математический сборник | 12 | 144 |
| Микробиология | 6 | 72 |
| Новая и новейшая история | 6 | 60 |
| Оптика и спектроскопия | 12 | 144 |
| Почвоведение | 12 | 144 |
| Приборы и техника эксперимента | 6 | 72 |
| Прикладная математика и механика | 6 | 81 |
| Природа | 12 | 84 |
| Радиотехника и электроника | 12 | 144 |
| Русская литература | 4 | 40 |
| Советская археология | 4 | 100 |
| Советская этнография | 6 | 108 |
| Советское востоковедение | 6 | 72 |
| Советское государство и право | 12 | 144 |
| Современный Восток | 12 | 36 |
| Теория вероятностей и ее применения | 4 | 45 |
| Успехи математических наук | 6 | 96 |
| Успехи современной биологии | 6 | 48 |
| Успехи физических наук | 12 | 144 |
| Успехи химии | 12 | 96 |
| Физика металлов и металловедение | 6 | 90 |
| Физиологический журнал СССР им. И. М. Сеченова | 12 | 108 |
| Физиология растений | 6 | 54 |
| Энтомологическое обозрение | 4 | 90 |
| **Известия Академии наук СССР:** | | |
| Отделение литературы и языка | 6 | 54 |
| Отделение технических наук | 12 | 180 |
| Отделение химических наук | 12 | 126 |
| Серия биологическая | 6 | 72 |
| Серия географическая | 6 | 90 |
| Серия геологическая | 12 | 144 |
| Серия геофизическая | 12 | 144 |
| Серия математическая | 6 | 81 |
| Серия физическая | 12 | 144 |
| **Реферативный журнал, серии:** | | |
| Астрономия и геодезия | 12 | 115.20 |
| Биология (сводный том) * | 24 | 691.20 |
| География (сводный том) * | 12 | 288 |
| Геология (сводный том) * | 12 | 288 |
| Математика | 12 | 172.80 |
| Машиностроение (сводный том) * | 24 | 734.40 |
| Металлургия (сводный том) * | 12 | 504 |
| Механика | 12 | 172.80 |
| Физика | 12 | 360 |
| Геофизика | 12 | 115.20 |
| Химия (сводный том) * | 24 | 756 |
| Биологическая химия | 24 | 216 |
| Электротехника | 24 | 480 |

*Примечание.* Серии Реферативного журнала, помеченные звездочкой, издаются одновременно как отдельными выпусками, так и в виде сводного тома. Условия подписки на отдельные выпуски Реферативного журнала имеются в проспектах «Союзпечати».

ГОДОВАЯ И ПОЛУГОДОВАЯ ПОДПИСКА
ПРИНИМАЕТСЯ В ГОРОДСКИХ ОТДЕЛАХ «СОЮЗПЕЧАТЬ», КОНТОРАХ И ОТДЕЛЕНИЯХ СВЯЗИ, В ПУНКТАХ ПОДПИСКИ И ОБЩЕСТВЕННЫМИ УПОЛНОМОЧЕННЫМИ НА ЗАВОДАХ И ФАБРИКАХ, В НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ИНСТИТУТАХ, УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЯХ, УЧРЕЖДЕНИЯХ И ОРГАНИЗАЦИЯХ.
ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ ТАКЖЕ В МАГАЗИНАХ «АКАДЕМКНИГА», А ТАКЖЕ КОНТОРОЙ «АКАДЕМКНИГА» — МОСКВА, ПУШКИНСКАЯ УЛ., Д. 23